

P.X.

世界知的所有権機関
国際事務局



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08F 10/06, 4/642, C08L 23/10, C07F 17/00, C08J 5/18, B32B 27/32</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/67303</p> <p>(43) 国際公開日 1999年12月29日 (29.12.99)</p>																													
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/03405</p> <p>(22) 国際出願日 1999年6月25日 (25.06.99)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平10/179252</td> <td>1998年6月25日 (25.06.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/210115</td> <td>1998年7月24日 (24.07.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/239872</td> <td>1998年8月26日 (26.08.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/302892</td> <td>1998年10月23日 (23.10.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平11/283</td> <td>1999年1月5日 (05.01.99)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平11/55025</td> <td>1999年3月3日 (03.03.99)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平11/79694</td> <td>1999年3月24日 (24.03.99)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平11/86491</td> <td>1999年3月29日 (29.03.99)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平11/93420</td> <td>1999年3月31日 (31.03.99)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平11/103996</td> <td>1999年4月12日 (12.04.99)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.)(JP/JP) 〒108-0014 東京都港区芝五丁目6番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 南 裕(MINAMI, Yutaka)(JP/JP)</p>	特願平10/179252	1998年6月25日 (25.06.98)	JP	特願平10/210115	1998年7月24日 (24.07.98)	JP	特願平10/239872	1998年8月26日 (26.08.98)	JP	特願平10/302892	1998年10月23日 (23.10.98)	JP	特願平11/283	1999年1月5日 (05.01.99)	JP	特願平11/55025	1999年3月3日 (03.03.99)	JP	特願平11/79694	1999年3月24日 (24.03.99)	JP	特願平11/86491	1999年3月29日 (29.03.99)	JP	特願平11/93420	1999年3月31日 (31.03.99)	JP	特願平11/103996	1999年4月12日 (12.04.99)	JP	<p>木島正人(KIJIMA, Masato)(JP/JP)</p> <p>岡本卓治(OKAMOTO, Takuji)(JP/JP)</p> <p>瀬田 亨(SETA, Yasushi)(JP/JP)</p> <p>茂木靖浩(MOGI, Yasuhiro)(JP/JP)</p> <p>太田 剛(OTA, Tsuyoshi)(JP/JP)</p> <p>船橋英雄(FUNABASHI, Hideo)(JP/JP)</p> <p>柏村 孝(KASHIWAMURA, Takashi)(JP/JP)</p> <p>谷 徳行(TANI, Noriyuki)(JP/JP)</p> <p>金丸正実(KANAMARU, Masami)(JP/JP)</p> <p>垣上康治(KAKIGAMI, Koji)(JP/JP)</p> <p>〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba, (JP)</p> <p>(74) 代理人</p> <p>弁理士 東平正道(TOHEI, Masamichi)</p> <p>〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸24番地4</p> <p>出光興産株式会社内 Chiba, (JP)</p> <p>(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
特願平10/179252	1998年6月25日 (25.06.98)	JP																													
特願平10/210115	1998年7月24日 (24.07.98)	JP																													
特願平10/239872	1998年8月26日 (26.08.98)	JP																													
特願平10/302892	1998年10月23日 (23.10.98)	JP																													
特願平11/283	1999年1月5日 (05.01.99)	JP																													
特願平11/55025	1999年3月3日 (03.03.99)	JP																													
特願平11/79694	1999年3月24日 (24.03.99)	JP																													
特願平11/86491	1999年3月29日 (29.03.99)	JP																													
特願平11/93420	1999年3月31日 (31.03.99)	JP																													
特願平11/103996	1999年4月12日 (12.04.99)	JP																													
<p>(54) Title: PROPYLENE POLYMER AND COMPOSITION CONTAINING THE SAME, MOLDED OBJECT AND LAMINATE COMPRISING THESE, AND PROCESSES FOR PRODUCING PROPYLENE POLYMER AND COMPOSITION CONTAINING THE SAME</p> <p>(54) 発明の名称 プロピレン系重合体及びこれを含む組成物、それらからなる成形体及び積層体、プロピレン系重合体及びこれを含む組成物の製造方法</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A propylene polymer and a composition thereof which have excellent melt flowability, are reduced in the content of tacky ingredients, have a low modulus, are flexible, give transparent moldings, and are useful as substitutes for soft vinyl chloride resins. The moldings are excellent in low-temperature heat sealability, transparency, and rigidity. The polymer, for example, has a content of stereoregular isotactic pentads (mmmm content) of 30 to 80 %, a molecular weight distribution (Mw/Mn) of 3.5 or lower, and an intrinsic viscosity [η] of 0.8 to 5 dl/g.</p> <p>Pertain !</p>																															

(57)要約

本発明にかかるプロピレン系重合体及びその組成物は、熔融流動性にすぐれ、べたつき成分が少なく、弾性率が低く軟質で、透明な成形体であり、軟質塩化ビニル樹脂の代替品として有用なものである。さらには、その成形体は低温ヒートシール性に優れ、透明性、剛性にも優れたものである。具体的には、例えば、立体規則性を示すアイソタクチックペンタッド分率（mmmm分率）が30～80%であり、分子量分布（ M_w/M_n ）が3.5以下であり、極限粘度 $[\eta]$ が0.8～5デシリットル/gであるもの等である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GW	ギニア・ビサウ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	ID	インドネシア	ML	マリ	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CH	スイス	IN	インド	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	MX	メキシコ	US	米国
CM	カメルーン	IT	イタリア	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	JP	日本	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	KE	ケニア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	KG	キルギスタン	NZ	ニュージーランド	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KP	北朝鮮	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KR	韓国	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ			RO	ルーマニア		
DK	デンマーク						

明 細 書

プロピレン系重合体及びこれを含む組成物、それらからなる成形体及び積層体、プロピレン系重合体及びこれを含む組成物の製造方法

技術分野

本発明は、溶融流動性に優れ、べたつき成分が少なく、弾性率が低く軟質で、透明な成形体を得ることができ、軟質塩化ビニル樹脂の代替品として有用なプロピレン系重合体、その製造方法、プロピレン系樹脂組成物及びそれからなる成形体；低温ヒートシール性及び成形性に優れ、透明性及び剛性に優れたフィルムや成形体を製造することができるプロピレン系重合体組成物並びにそれからなる成形体、フィルム及び積層体に関する。

また、特にメタロセン系触媒を用いて重合したものであり、分子量分布がシャープで成形性や二次加工性（低温ヒートシール性）に優れたポリプロピレン系重合体組成物及びそのフィルムに関する。

さらには、これらのオレフィン系樹脂の重合に好適に用いられる遷移金属化合物、重合用触媒に関する。

背景技術

従来、軟質合成樹脂として塩化ビニル樹脂が広く用いられているが、塩化ビニル樹脂は、その燃焼過程において有害な物質を発生させることが知られており、このため塩化ビニル樹脂の代替品の開発が望まれている。軟質塩化ビニル樹脂の代替品としてプロピレン系重合体がある。プロピレン系重合体は各種触媒の存在下に製造されるが、従来の触媒系を

用いて製造されたプロピレン系重合体は、軟質（即ち、弾性率が低いもの）にしようとする、べたつき成分が多くなってしまうという欠点があった。べたつき成分の原因であるアタクチックポリプロピレン（以下APPという）成分が増加し、得られる成形体の表面特性が悪化する。

また、シートやフィルム等の形態の成形体を食品、医療用途等へ展開する場合、様々な問題が生じるおそれがある。そこで、弾性率の低さとべたつき成分との量のバランスが改善されたプロピレン系重合体が望まれている。

また、プロピレン系重合体はエチレン系重合体と比較して、結晶化が始まるのに必要な過冷却度が大きく、融点と同じでも結晶化温度が低いという樹脂特性を有する。このため、特に低融点のヒートシールグレードにおいて成形不良現象が起こり易いという問題がある。ヒートシール温度を下げるために、プロピレン系重合体の立体規則性を低下させる方法や他のオレフィンとの共重合体を用いられている。このうちチーグラ触媒系を用いることにより得られる従来の低規則性プロピレン系重合体は、立体規則性分布が広く、軟質のもの（すなわち弾性率の低いもの）にしようとする、べたつき成分が多くなってしまう、APPに由来するべたつき成分が、上記低規則性プロピレン系重合体の物性の低下、例えば、プロピレン系重合体を成形したときにその成形体の表面特性を悪化させる要因となっていた。また、低規則性プロピレン系重合体が有する極めて低い融点及び極めて狭い立体規則性分布を併せ持ち、優れた透明性、低温ヒートシール性を発揮し、かつ剛性の高いフィルム、繊維、シート、成形体を得ることが望まれている。

さらに、プロピレン系重合体はガラス転移温度 T_g が高く（約 0°C ）、低温（例えば、 -30°C ）における耐衝撃性が低いという問題もあった。

近年、メタロセン触媒を用いて製造されたオレフィン系重合体も提案

されているが、メタロセン触媒は、その活性点の均一性のために得られる重合体の分子量分布が狭く、精密射出成形や通常の射出成形、あるいはファイバー成形等には好適であるが、熱成形、押し出し成形、ブロー成形、フォームやフィルム成形に関しては、必ずしも満足しうるものではない。また、メタロセン触媒を用いて得られたLLDPE（直鎖状低密度ポリエチレン）においても、柔軟性は有するものの、透明性が低く、表面特性に劣るという問題があった。

発明の開示

本発明の目的は、熔融流動性に優れ、べたつき成分が少なく、弾性率が低く軟質で、透明な成形体を与えるプロピレン系重合体、その製造方法、プロピレン系樹脂組成物及びそれからなる成形体；低温ヒートシール性及び成形性に優れ、透明性及び剛性に優れたフィルムや成形体を製造することができるプロピレン系重合体組成物並びにそれからなる成形体、樹脂改質剤、フィルム及び積層体を提供することである。

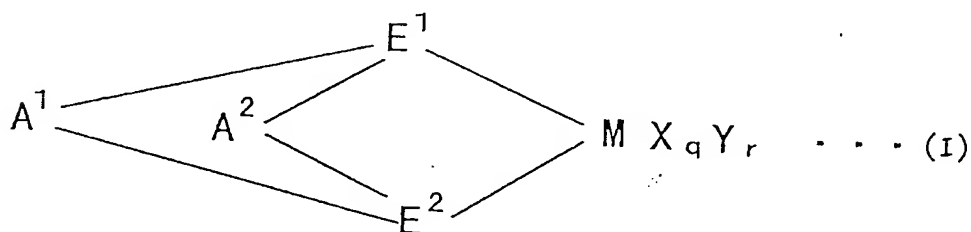
また、特にメタロセン系触媒を用いて重合したものであり、分子量分布がシャープで成形性や二次加工性（低温ヒートシール性）に優れたポリプロピレン系重合体組成物及びそのフィルムを提供することであり、さらには、これらのオレフィン系樹脂の重合に好適に用いられる遷移金属化合物、重合用触媒、製造方法を提供することである。

本発明者らは鋭意検討した結果、アイソタクチックペンタッド分率（mmmm分率）、分子量分布、極限粘度 $[\eta]$ 、立体規則性指標（P）など、種々のパラメータがプロピレン系重合体における諸性能に関係があることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本出願は、以下の発明からなるものである。

I. 第一発明

1. プロピレン単独重合体であって、立体規則性を示すアイソタクチックペンタッド分率（mmmm分率）が30～80%であり、分子量分布（ M_w/M_n ）が3.5以下であり、極限粘度 $[\eta]$ が0.8～5デシリットル/gであるプロピレン系重合体、
2. プロピレン並びにエチレン及び/又は炭素数4～20の α -オレフィンからなるプロピレン系共重合体であって、立体規則性指標（P）が55～90モル%であり、分子量分布（ M_w/M_n ）が3.5以下であり、極限粘度 $[\eta]$ が0.8～5デシリットル/gであるプロピレン系重合体、
3. (A) 一般式 (I)



〔式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、 E^1 及び E^2 はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、 A^1 及び A^2 を介して架橋構造を形成しており、またそれらはたがいに同一でも異なってもよく、Xは σ 結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なってもよく、他のX、 E^1 、 E^2 又はYと架橋していてもよい。Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも

異なっているとしてもよく、他のY, E^1 , E^2 又はXと架橋しているとしてもよく、 A^1 及び A^2 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR-$ 、 $-PR-$ 、 $-P(O)R-$ 、 $-BR-$ 又は $-AlR-$ を示し、Rは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいにより異なっているとしてもよい。qは1～5の整数で[(Mの原子価) - 2]を示し、rは0～3の整数を示す。]

で表される遷移金属化合物、及び(B) (B-1) 該(A)成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物及び(B-2) アルミノキサンから選ばれる成分を含有する重合用触媒の存在下、プロピレンを単独重合させることを特徴とする上記(1)のプロピレン系重合体の製造方法、

4. 上記一般式(1)で表される遷移金属化合物、及び(B) (B-1) 該(A)成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物及び(B-2) アルミノキサンから選ばれる成分を含有する重合用触媒の存在下、プロピレン並びにエチレン及び/又は炭素数4～20の α -オレフィンを共重合させることを特徴とする上記2のプロピレン系重合体の製造方法、

5. 上記プロピレン系重合体からなる成形体、

6. 上記1のプロピレン系重合体に、造核剤を10ppm以上添加したプロピレン系重合体組成物、

7. 上記2のプロピレン系重合体に、造核剤を10ppm以上添加したプロピレン系重合体組成物、

8. プロピレン系重合体が、示差走査型熱量計により測定した結晶化温度 (T_c (°C)) と融点 (T_m (°C)) とが、 $T_c \geq 0.75 T_m - 15$

の関係式を満たすことを特徴とする上記6又は7のプロピレン系重合体組成物、

9. 上記6～8のいずれかのプロピレン系重合体組成物からなる成形体及びフィルム、

10. 上記6～8のいずれかのプロピレン系重合体組成物を少なくともその一層成分とする積層体。

II. 第二発明

1. 下記の(1)～(2)を満たすプロピレン系重合体。

(1) 25°Cのヘキサンに溶出する成分量 (H_{25}) が0～80重量%である

(2) DSC測定において、融点 (T_m (°C)) を示さないか、或いは T_m を示す場合は T_m と融解吸熱量 ΔH (J/g r.) が下記の間係を満たす

$$\Delta H \geq 6 \times (T_m - 140)$$

2. 下記の(1)～(3)を満たすプロピレン系重合体。

(1) 昇温クロマトグラフィーにおける25°C以下で溶出する成分量 (W_{25}) が20～100重量%である

(2) 25°Cのヘキサンに溶出する成分量 (H_{25}) が0～80重量%である

(3) DSC測定において、融点 (T_m (°C)) を示さないか、或いは T_m を示す場合は T_m と融解吸熱量 ΔH (J/g r.) が下記の間係を満たす

$$\Delta H \geq 6 \times (T_m - 140)$$

3. 下記の(1)～(3)を満たすプロピレン単独重合体。

(1) メソペンタッド分率 (mmmm) が20～60モル%である

(2) ラセミペンタッド分率 (rrrr) と (1 - mmmm) が下記の関係を満たす

$$[rrrr / (1 - mmmm)] \leq 0.1$$

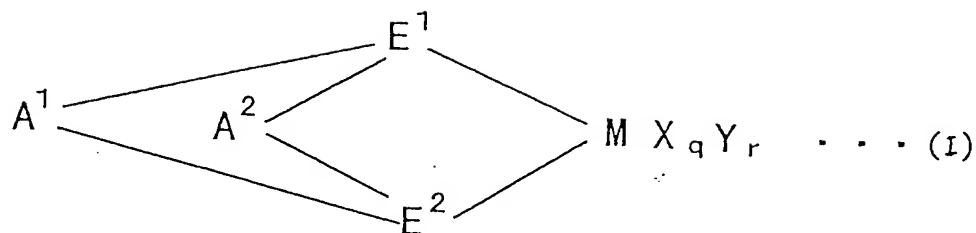
(3) 昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出する成分量 (W₂₅) が20～100重量%である

4. 下記の(1)及び(2)を満たすプロピレン系共重合体。

(1) ¹³C-NMR測定による立体規則性指標 (P) が55～90モル%である (2) 昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出する成分量 (W₂₅) が20～100重量%である

5. ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) 法により測定した分子量分布 (M_w/M_n) が4以下及び/又はテトラリン溶媒中135℃にて測定した極限粘度 [η] が0.5～15.0デシリットル/gである上記1又は2記載のプロピレン単独重合体又は上記4記載のプロピレン系共重合体。

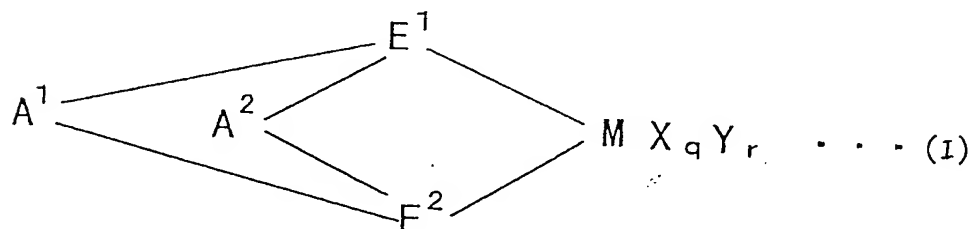
6. (A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物、及び (B) (B-1) 該 (A) 成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物及び (B-2) アルミノキサンから選ばれる成分を含有する重合用触媒の存在下、プロピレンを単独重合させる上記1, 2, 3又は5記載のプロピレン単独重合体の製造方法。



〔式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、 E^1 及び E^2 はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、 A^1 及び A^2 を介して架橋構造を形成しており、またそれらはたがいに同一でも異なってもよく、Xは σ 結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なってもよく、他のX、 E^1 、 E^2 又はYと架橋していてもよい。Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なってもよく、他のY、 E^1 、 E^2 又はXと架橋していてもよく、 A^1 及び A^2 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{Se}-$ 、 $-\text{NR}-$ 、 $-\text{PR}-$ 、 $-\text{P}(\text{O})\text{R}-$ 、 $-\text{BR}-$ 又は $-\text{AlR}-$ を示し、Rは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよい。qは1～5の整数で〔(M

の原子価) - 2] を示し、 r は 0 ~ 3 の整数を示す。]

7. (A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物、及び (B) (B - 1) 該 (A) 成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物及び (B - 2) アルミノキサンから選ばれる成分を含有する重合用触媒の存在下、プロピレンとエチレン及び/又は炭素数 4 ~ 20 の α -オレフィンとを共重合させる上記 4 又は 5 記載のプロピレン系共重合体の製造方法。



〔式中、Mは周期律表第 3 ~ 10 族又はランタノイド系列の金属元素を示し、 E^1 及び E^2 はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、 A^1 及び A^2 を介して架橋構造を形成しており、またそれらはたがいに同一でも異なってもよく、Xは σ 結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なってもよく、他のX、 E^1 、 E^2 又はYと架橋していても

よい。Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なっているもよく、他のY、 E^1 、 E^2 又はXと架橋していてもよく、 A^1 及び A^2 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR-$ 、 $-PR-$ 、 $-P(O)R-$ 、 $-BR-$ 又は $-AlR-$ を示し、Rは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なっているもよい。qは1～5の整数で[(Mの原子価) - 2]を示し、rは0～3の整数を示す。]

8. 上記1～5のいずれかに記載のプロピレン系重合体、プロピレン単独重合体又はプロピレン系共重合体に造核剤を添加してなるプロピレン系樹脂組成物。

9. 上記1～5及び8のいずれかに記載のプロピレン系重合体、プロピレン単独重合体、プロピレン系共重合体又はプロピレン系樹脂組成物を成形してなる成形体。

10. 上記1～5のいずれかに記載のプロピレン系重合体、プロピレン単独重合体又はプロピレン系共重合体からなるプロピレン系樹脂改質剤。

I

III. 第三発明

1. 下記(1)～(3)を満たすプロピレン系重合体。

(1) 25℃のヘキサンに溶出する成分量(H25)が0～80重量%である。

(2) DSC測定において、融点(T_m (℃))を示さないか、或いは T_m を示す場合は T_m と融解吸熱量 ΔH (J/g r.)が以下の関係を

満たす

$$\Delta H \geq 6 \times (T_m - 140)$$

(3) ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) 法により測定した分子量分布 (M_w/M_n) が 2.5 ~ 14.0 であり、デカリン溶媒中 135℃ にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.5 ~ 15.0 デシリットル/g である。

2. 下記 (1) ~ (3) を満たすプロピレン単独重合体。

(1) メソペンタッド分率 (mmmm) が 20 ~ 85 モル% である

(2) ラセミペンタッド分率 (rrrr) と (1 - mmmm) が下記の関係を満たす

$$[rrrr / (1 - mmmm)] \leq 0.1$$

(3) ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) 法により測定した分子量分布 (M_w/M_n) が 2.5 ~ 14.0 であり、デカリン溶媒中 135℃ にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.5 ~ 15.0 デシリットル/g である。

3. 下記 (1) ~ (2) を満たすプロピレン系共重合体。

(1) ^{13}C -NMR 測定による立体規則性指標 (P) が 55 ~ 90 モル% である (2) ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) 法により測定した分子量分布 (M_w/M_n) が 2.5 ~ 14.0 であり、デカリン溶媒中 135℃ にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.5 ~ 15.0 デシリットル/g である。

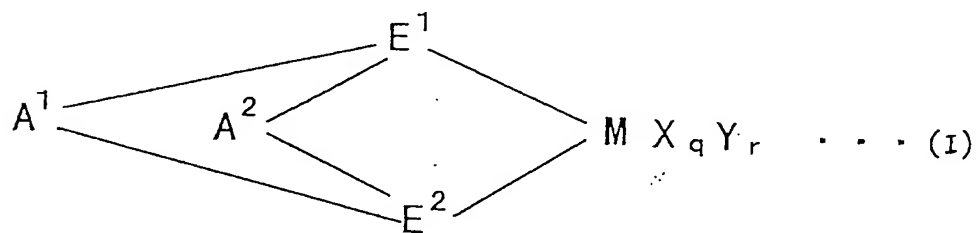
4. 溶融粘弾性の周波数分散測定による周波数 ω が 100 rad/sec の時の複素粘性率の大きさ (η^*) (Pa·s) と極限粘度 $[\eta]$

(デシリットル/g) が以下の関係を満たす請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のプロピレン系重合体、プロピレン単独重合体又はプロピレン系共

重合体。

$$\eta^* < 159\eta + 743$$

5. (A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物、及び (B) (B-1) 該 (A) 成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物及び (B-2) アルミノキサンから選ばれる成分を含有する重合用触媒の存在下、プロピレンを単独重合、又はプロピレンとエチレン及び／又は炭素数 4～20 の α -オレフィンを共重合させる工程を少なくとも有する多段重合工程により重合させる請求項 1～4 のいずれかに記載のプロピレン重合体、プロピレン単独重合体又はプロピレン系共重合体の製造方法。



〔式中、Mは周期律表第 3～10 族又はランタノイド系列の金属元素を示し、 E^1 及び E^2 はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、 π 結合性の炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、 A^1 及び A^2 を介して架橋構造を形成しており、またそれらはたがいに同一で

も異なっているとしてもよく、Xは σ 結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なっているとしてもよく、他のX、 E^1 、 E^2 又はYと架橋しているともよい。Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なっているとしてもよく、他のY、 E^1 、 E^2 又はXと架橋しているとしてもよく、 A^1 及び A^2 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR-$ 、 $-PR-$ 、 $-P(O)R-$ 、 $-BR-$ 又は $-AlR-$ を示し、Rは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいにより異なっているともよい。qは1～5の整数で $\{(Mの原子価) - 2\}$ を示し、rは0～3の整数を示す。]

6. 上記1～4のいずれかに記載のプロピレン系重合体、プロピレン単独重合体又はプロピレン系共重合体を成形してなる成形体。

IV. 第四発明

1. プロピレン単独重合体(a)及び/又はプロピレン系共重合体(a')からなり、下記①～③を満たすプロピレン系樹脂組成物。

①沸騰ジエチルエーテル抽出にて抽出される成分量が1～99重量%である

②プロピレン単独重合体(a)において、沸騰ジエチルエーテル抽出にて抽出される成分が下記(1)～(3)を満たす

(1) メソペンタッド分率(mmmm)が20～60モル%である

(2) ラセミペンタッド分率(rrrr)と $(1 - mmmm)$ が下記の

関係を満たす

$$[r r r r / (1 - m m m m)] \leq 0.1$$

(3) 昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出する成分量(W₂₅)が20～100重量%である

③プロピレン系共重合体(a')において、沸騰ジエチルエーテル抽出にて抽出される成分が下記(4)～(5)を満たす

(4) ¹³C-NMR測定による立体規則性指標(P)が55～90モル%である
(5) 昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出する成分量(W₂₅)が20～100重量%である

2. プロピレン系重合体[I] 1～99重量%とポリオレフィン[II] 99～1重量%からなり、プロピレン系重合体[I]が下記の(1)～(3)を満たすプロピレン系樹脂組成物。

(1) 昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出する成分量(W₂₅)が20～100重量%である

(2) 25℃のヘキサンに溶出する成分量(H₂₅)が0～80重量%である

(3) DSC測定において、融点(T_m(℃))を示さないか、或いはT_mを示す場合はT_mと融解吸熱量ΔH(J/g r.)が下記の関係を満たす

$$\Delta H \geq 6 \times (T_m - 140)$$

3. プロピレン単独重合体(a) 1～99重量%とポリオレフィン[II] 99～1重量%からなり、プロピレン単独重合体(a)が下記(1)～(3)を満たすプロピレン系樹脂組成物。

(1) メソペンタッド分率(mmmm)が20～60モル%である

(2) ラセミペンタッド分率(rrrr)と(1-mmmm)が下記の関係を満たす

$$[rrrr / (1 - mmmm)] \leq 0.1$$

(3) 昇温クロマトグラフィーにおける 25℃以下で溶出する成分量 (W25)

が 20～100 重量%である

4. プロピレン系共重合体 (a') 1～99 重量%とポリオレフィン [11] 99～1 重量%からなり、プロピレン系共重合体 (a') が下記 (1)～(2) を満たすプロピレン系樹脂組成物。

(1) ^{13}C -NMR 測定による立体規則性指標 (P) が 55～90 モル%である

(2) 昇温クロマトグラフィーにおける 25℃以下で溶出する成分量 (W25) が 20～100 重量%である

5. プロピレン単独重合体 (a) 及びプロピレン系共重合体 (a') がそれぞれ独立に下記 (1) 及び/又は (2) を満たす上記 1～4 のいずれかに記載のプロピレン系樹脂組成物。

(1) ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) 法により測定した分子量分布 (M_w/M_n) が 4 以下である

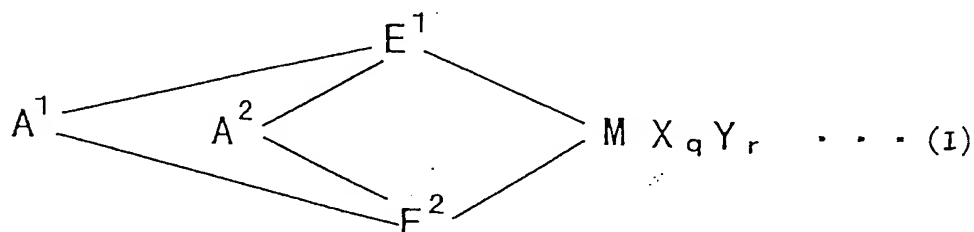
(2) テトラリン溶媒中 135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.5～15.0 デシリットル/g である

6. ポリオレフィン [11] が結晶化温度 (T_c (°C)) を有し、 $T_c \geq 0^\circ\text{C}$ のプロピレン系重合体 (b) 及び/又はガラス転移温度 $T_g \leq -10^\circ\text{C}$ のオレフィン重合体 (b') からなる上記 2～5 のいずれかに記載のプロピレン系樹脂組成物。

7. (A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物、及び

(B) (B-1) 該 (A) 成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物、又は (B-2) アルミノキサンを含有するメタロセン触媒と少なくとも 1 種の他の触媒からなる共触

媒の存在下、プロピレンを単独重合、またはプロピレンとエチレン及び／又は炭素数4～20の α -オレフィンを共重合させることからなる上記1～6のいずれかに記載のプロピレン系樹脂組成物の製造方法。



〔式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、 E^1 及び E^2 はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、 A^1 及び A^2 を介して架橋構造を形成しており、またそれらはたがいに関係なく同一でも異なってもよく、Xは σ 結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なってもよく、他のX、 E^1 、 E^2 又はYと架橋していてもよい。Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なってもよく、他のY、 E^1 、 E^2 又はXと架橋していてもよく、 A^1 及び A^2 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR-$ 、 $-P$

R—、—P(O)R—、—BR—又は—A1R—を示し、Rは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいにより異なってもよい。qは1～5の整数で〔(Mの原子価) - 2〕を示し、rは0～3の整数を示す。]

8. 上記7に記載のメタロセン触媒を用いる工程を少なくとも有する多段重合工程において、プロピレンを単独重合、またはプロピレンとエチレン及び／又は炭素数4～20の α -オレフィンを共重合させることからなる上記1～6のいずれかに記載のプロピレン系樹脂組成物の製造方法。

9. 上記1～6のいずれかに記載のプロピレン系樹脂組成物を成形してなる成形体。

V. 第五発明

1. 示差走査型熱量計(DSC)により測定した結晶化曲線における最高温度側のピークトップ温度(T_c ($^{\circ}\text{C}$))と融解曲線における示差熱量(ΔH_m (J/g))が下記の関係式(1-1)を満たし、

$$T_c \geq (1/4) \cdot \Delta H_m + 90 \quad \dots (1-1)$$

かつ、溶融粘弾性の周波数分散測定における貯蔵弾性率(G' (Pa))と損失弾性率(G'' (Pa))が等しくなる周波数(ω (rad/sec))と ΔH_m が下記の関係式(2-1)を満たすプロピレン系樹脂組成物。

$$\omega \leq (1/10) \cdot \Delta H_m + 15 \quad \dots (2-1)$$

2. 下記の(1)～(3)を満たすプロピレン系重合体[I] 1～99重量%と結晶性プロピレン系重合体[II] 99～1重量%からなる上記1記載のプロピレン系樹脂組成物。

(1) 昇温クロマトグラフィーにおける25 $^{\circ}\text{C}$ 以下で溶出する成分量(W

25) が20～100重量%である

(2) 25℃のヘキサンに溶出する成分量(H25)が0～80重量%である

(3) DSC測定において、融点(T_m (℃))を示さないか、或いは T_m を示す場合は T_m と融解吸熱量 ΔH (J/g)が下記の関係を満たす

$$\Delta H \geq 6 \times (T_m - 140)$$

3. 下記の(1)～(3)を満たすプロピレン単独重合体[a] 1～99重量%と結晶性プロピレン系重合体[I1] 99～1重量%からなる上記1記載のプロピレン系樹脂組成物。

(1) メソペンタッド分率(mmmm)が20～60モル%である

(2) ラセミペンタッド分率(rrrr)と(1-mmmm)が下記の関係を満たす

$$[rrrr / (1-mmmm)] \leq 0.1$$

(3) 昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出する成分量(W25)が20～100重量%である

4. 上記2におけるプロピレン系重合体[I]又は請求項3におけるプロピレン単独重合体[a]が下記(1)及び/又は(2)を満たす上記2または3記載のプロピレン系樹脂組成物。

(1) ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)法により測定した分子量分布(M_w/M_n)が4以下である

(2) テトラリン溶媒中135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5～15.0デシリットル/gである

5. 上記2におけるプロピレン系重合体[I]又は請求項3におけるプロピレン単独重合体[a]がDSC測定において、融点(T_m (℃))を示さない上記2～4のいずれかに記載のプロピレン系樹脂組成物。

6. 上記1～5のいずれかに記載のプロピレン系樹脂組成物からなる層を有するフィルムまたはシート。

7. JIS K 7105に従い測定したフィルムまたはシートのヘイズが10%以下である上記6記載のフィルムまたはシート。

VI. 第六発明

1. (A) 下記(a1)～(a4)の性状を有するプロピレン単独重合体99～50重量%、

(a1) 極限粘度 $[\eta]$ が0.5～5.0デシリットル/gであり、

(a2) 分子量分布(M_w / M_n)が3.5以下であり、

(a3) アイソタクチックペンタッド分率(mmmmモル分率%)が40～99モル%であり、及び

(a4) アイソタクチックペンタッド分率(mmmmモル分率%)と融点(T_m °C)との関係が式(I)

$$T_m \leq [\text{mmmm}] + 65 \quad \dots (I)$$

を満たす

(B) (A)成分とフィルム成形時の急冷条件下で共晶を形成するプロピレン単独重合体1～50重量%からなるポリプロピレン系樹脂組成物。

2. 示差走査型熱量計により測定した(B)成分の結晶化温度($T_c B$ °C)が(A)成分の同結晶化温度($T_c A$ °C)より0～40°C高い上記1記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

3. (A') プロピレン単独重合体であって、アイソタクチックペンタッド分率(mmmm分率)が80～99%であり、かつ極限粘度 $[\eta]$ が1.0～2.0デシリットル/gであり、分子量分布(M_w / M_n 比)が3.5以下であるメタロセン系触媒を用いて重合したプロピレン系重合体99～50重量%に、(B') プロピレン単独重合体であって、

極限粘度 $[\eta]$ が 0.01 ~ 1.0 デシリットル/g であり、分子量分布 (M_w / M_n 比) が 3.5 以下であるメタロセン系触媒を用いて重合したプロピレン系重合体 1 ~ 50 重量%を配合してなるポリプロピレン系樹脂組成物。

4. 上記 1 ~ 3 のいずれかに記載のプロピレン系重合体組成物を用いて成形したフィルム。

VII. 第七発明

1. 下記 (a 1) ~ (a 5) の性状を有するプロピレン- α オレフィン共重合体

(A') 99 ~ 50 wt%、

(a 1) 極限粘度 $[\eta]$ が 0.5 ~ 5 デシリットル/g であり、

(a 2) 分子量分布 (M_w / M_n) が 3.5 以下であり、

(a 3) 立体規則性指標 (P) が 50 ~ 99 mol% であり、

(a 4) プロピレン、およびエチレン及び/又は炭素数 4 ~ 20 の α オレフィンからなるプロピレン系ランダム共重合体であって、エチレン及び/又は炭素数 4 ~ 20 の α オレフィンの含有量が 0.1 ~ 30 mol% であり、及び

(a 5) 昇温分別クロマトグラフィー (TREF) における 0℃ 以下の温度範囲において溶出する量が 10 wt% 以下である

(A') 成分とフィルム成形時の急冷条件下で共晶を形成するプロピレン系重合体 (B') 1 ~ 50 wt% からなるプロピレン系樹脂。

2. 示差走査型熱量計により測定した (B') 成分の結晶化温度 (T'_{CB} ℃) が (A') 成分の同結晶化温度 (T'_{CA} ℃) より 0 ~ 40℃ 高い上記 1 記載のプロピレン系樹脂。

3. プロピレンと炭素数が 5 以上の α -オレフィンとの共重合体 (A)

と、(A) よりも示差走査型熱量計で測定した結晶化温度が高いプロピレン系重合体 (B) からなるプロピレン系樹脂であって、(A) が 55 ～ 99 重量部、(B) が 45 ～ 1 重量部からなるプロピレン系樹脂。

4. 示差走査型熱量計で測定した共重合体 (A) の結晶化温度 (T_{ca} °C) とプロピレン系重合体 (B) の結晶化温度 (T_{cb} °C) が下記の関係式を満たす上記 3 に記載のプロピレン系樹脂。

$$T_{cb} - T_{ca} \geq 20 \dots (1)$$

5. プロピレン系樹脂が、昇温分別クロマトグラフにおいて、下記の (1)、(2) 及び (3) の関係を満たす上記 3 または 4 に記載のプロピレン系樹脂。

(1) 主溶出ピーク温度を T_p (°C) とした場合、($T_p - 5$) °C ～ ($T_p + 5$) °C の温度範囲において溶出する量が 65 wt% 以上である

(2) 0 °C 以下の温度範囲において溶出する量が 3 wt% 以下である

(3) $T_p + 10$ °C 以上の温度範囲において溶出する量が全体の 1 ～ 45 wt% の範囲である

6. プロピレン系樹脂について示差走査型熱量計で測定した結晶化曲線における最高温度側のピークトップ温度が 85 °C 以上である上記 3 ～ 5 のいずれかに記載のプロピレン系樹脂。

7. プロピレン系樹脂について示差走査型熱量計で測定した融解曲線における最低温度側のピークトップ温度が 150 °C 以下である上記 3 ～ 5 のいずれかに記載のプロピレン系樹脂。

8. 共重合体 (A) が、昇温分別クロマトグラフにおいて、下記の (A-1) 及び (A-2) を満たす上記 3 ～ 7 のいずれかに記載のプロピレン系樹脂。

(A-1) 主溶出ピーク温度を T_p とした場合に、($T_p - 5$) °C ～ ($T_p + 5$) °C の温度範囲において溶出する量が 70 wt% 以上である

(A-2) 0℃以下の温度範囲において溶出する量が3wt% 以下である
9. 共重合体(A)が下記の(A-3)、(A-4)及び(A-5)の少なくともいずれか1つを満たす上記3～8のいずれかに記載のプロピレン系樹脂。

(A-3) 共重合体(A)中の炭素数が5以上の α -オレフィン単位の含有量が0.1mol% 以上、12mol%以下である

(A-4) 共重合体(A)の立体規則性指標(P)が85 mol% 以上である

(A-5) 共重合体(A)についてデカリン中、135℃にて測定した極限粘度($[\eta]$)が0.5～3.0デシリットル/gである

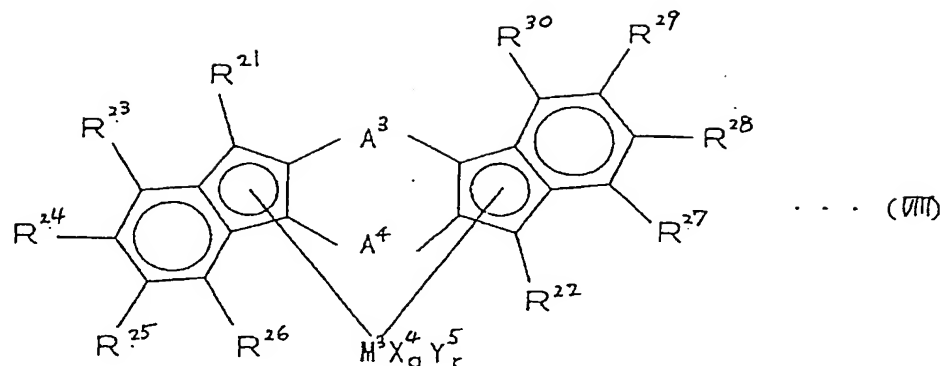
10. 共重合体(A)の構成単位である炭素数が5以上の α -オレフィン単位が1-オクテン、1-ドデセン、1-デセンの少なくともいずれか1つである上記3～9のいずれかに記載のプロピレン系樹脂。

11. 上記1～10のいずれかに記載のプロピレン系樹脂を用いて製膜したフィルム

12. 上記1～10のいずれかに記載のプロピレン系樹脂を少なくともその一層成分とする積層体。

VIII. 第八発明

1. 下記一般式(VIII)で表される周期律表第3～10族またはランタノイド系の遷移金属化合物。



〔式中、 A^3, A^4 はそれぞれ第14族 (C, Si, Ge, Sn) からなる架橋を示しそれらは互いに同一でも異なってもよい。 X^4 は σ 結合性または π 結合性の配位子を示し、 X^4 が複数ある場合には複数の X^4 は同じでも異なってもよい。 Y^5 はルイス塩基を示し Y^5 が複数ある場合、複数の Y は同じでも異なってもよい。また Y^5 は他の Y^5 や X^4 と架橋していてもよい。 q は1～5の整数で $[(M^3 \text{ の原子価}) - 2]$ を示し、 r は0～3の整数である。 R^{21} 乃至 R^{30} はそれぞれ素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、珪素含有基またはヘテロ原子含有基を示す。 M^3 は周期律表第3～10族またはランタノイド系列の金属元素である。〕

2. (A) 上記1記載の周期律表第3～10族またはランタノイド系列の遷移金属化合物及び (B) 該 (A) 成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物を接触させてなるオレフィン類重合用触媒。

3. (A) 上記1記載の周期律表第3～10族またはランタノイド系列の遷移金属化合物、(B) 該(A)成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物及び(C) 有機アルミニウム化合物を接触させてなるオレフィン類重合用触媒。

4. 上記2または3記載のオレフィン類重合用触媒の存在下オレフィン類を重合することを特徴とするオレフィン系重合体の製造方法。

5. 有機アルミニウム化合物がトリアルキルアルミニウムである上記4記載のオレフィン系重合体の製造方法。

6. オレフィン類がプロピレンである上記4または5記載のオレフィン系重合体の製造方法。

発明を実施するための最良の形態

以下に、第一発明から第八発明について、実施の形態について詳述する。

〔I〕 第一発明

第一発明のプロピレン系重合体は、プロピレン単独、またはプロピレン並びにエチレン及び／又は炭素数4～20の α -オレフィンとからなるものである。炭素数4～20の α -オレフィンとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられ、本発明においては、これらのうち一種又は二種以上を用いることができる。本発明のプロピレン系重合体としては、プロピレン単独重合体が好ましい。

本発明のプロピレン系重合体のうちのプロピレン単独重合体は、アイソタクチックペンタッド分率(mmmm分率)が30～80%の範囲に

あることが必要であり、好ましくは40～70%、さらに好ましくは50～70%である。アイソタクチックペンタッド分率が30%未満では、結晶性が低下しすぎるため成形性が不良となるという問題があり、また80%を超えると軟質でなくなり、ヒートシール温度が高くなるという不都合が生じる。同じくラセミペンダッド分率（ $r r r r$ 分率）とは、ポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位でのラセミ分率である。 $[r r r r / (1 - m m m m)]$ は、上記のペンタッド単位の分率から求められ、プロピレン単独重合体の規則性分布の均一さをあらわす指標である。この値が大きくなると規則性分布が広がり、既存触媒系を用いて製造される従来のポリプロピレンのように高規則性PPとAPPの混合物となり、べたつきが増し、透明性が低下することを意味する。本発明のプロピレン単独重合体の $[r r r r / (1 - m m m m)]$ が0.1を超えるとべたつきの原因となる。

(2) ペンタッド分率および異常挿入分率の測定

本発明で用いられるメソペンダッド分率（ $m m m m$ 分率）及びラセミペンタッド分率（ $r r r r$ 分率）は、エイ・ザンベリ（A. Zambelli）等により「Macromolecules, 6, 925 (1973)」で提案された方法に準拠し、 ^{13}C 核磁気共鳴スペクトルのメチル基のシグナルを測定し、ポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位でのアイソタクチック分率及びアタクチック分率を下記の計算式により求めた。

<計算式>

$$M = m / S \times 100$$

$$R = r / S \times 100$$

$$S = P_{\beta\beta} + P_{\alpha\beta} + P_{\alpha\gamma}$$

S：全プロピレン単位の側鎖メチル炭素原子のシグナル強度

$P\beta\beta$: 19.8 ~ 22.5 ppm

$P\alpha\beta$: 18.0 ~ 17.5 ppm

$P\alpha\gamma$: 17.5 ~ 17.1 ppm

γ : ラセミペンタッド連鎖 : 20.7 ~ 20.3 ppm

m : メソペンタッド連鎖 : 21.7 ~ 22.5 ppm

また、(m-2, 1)、(r-2, 1) 及び (1, 3) は Grassi らの報告 (Macromolecules, 21, p. 617 (1988)) 及び Busico らの報告 (Macromolecules, 27, p. 7538 (1994)) に基づいて ^{13}C -NMR スペクトルのピークの帰属を決定し、各ピークの積分強度から各挿入含有率を算出した。(m-2, 1) は、全メチル炭素領域における積分強度に対する 17.2 ppm 付近に現れる $P\alpha$, γ threo に帰属するピークの積分強度の比をメゾ-2, 1 挿入含有率 (%) として算出した。(r-2, 1) は、全メチル炭素領域における積分強度に対する 15.0 ppm 付近に現れる $P\alpha$, γ threo に帰属するピークの積分強度の比をラセミ-2, 1 挿入含有率 (%) として算出した。(1, 3) は、全メチン炭素領域における積分強度に対する 31.0 ppm 付近に現れる $T\beta$, γ 十に帰属するピークの積分強度の比を 1, 3 挿入含有率 (%) として算出した。なお、メゾ-2, 1 挿入、ラセミ-2, 1 挿入又は 1, 3 挿入に帰属されるべきピークがノイズ内に隠れる等で識別できないことがある場合は、各異種結合含有率 (m-2, 1)、(r-2, 1) 又は (1, 3) は 0 とみなした。

^{13}C 核磁気共鳴スペクトルの測定は、下記の装置及び条件にて行った。

装置 : 日本電子 (株) 製 JNM-EX400 型 ^{13}C -NMR 装置

方法 : プロトン完全デカップリング法

濃度：220mg／ミリリットル

溶媒：1, 2, 4-トリクロロベンゼンと重ベンゼンの90：10（容量比） 混合溶媒

温度：130℃

パルス幅：45°

パルス繰り返し時間：4秒

積算：10000回

また、本発明のプロピレン系重合体のうちのプロピレン並びにエチレン及び／又は炭素数4～20の α -オレフィンからなるプロピレン系重合体におけるコモノマー単位の含有量（mol%）は、次のようにして求めたものである。すなわち、日本電子社製のJNM-EX400型NMR装置を用い、以下の条件で ^{13}C -NMRスペクトルを測定し、以下の方法により算出した。

試料濃度 ：220mg／NMR溶媒 3ml

NMR溶媒：1, 2, 4-トリクロロベンゼン／ベンゼン- d_6 （90/10 vol%）

測定温度 ：130℃

パルス幅 ：45°

パルス繰り返し時間：10秒

積算回数 ：4000回

(a)エチレン単位

プロピレンとエチレンのランダム共重合体について ^{13}C -NMRにより測定したスペクトルの各シグナルの化学シフトと帰属を次表に示す。

エチレン-プロピレン共重合体の¹³C-NMRスペクトルにおける
各シグナルの帰属

番号	化学シフト	帰 属	番号	化学シフト	帰 属
①	45.1~47.3	PPP Sαα	⑭	31.4	EPP Tβγ
②	42.3	PPP Sαα	⑮	31.0	PPE Tβδ
③	38.6	PPP Tαγ	⑯	30.7	PPP Sαβ
④	38.0	Sαγ	⑰	30.5	PEEE Sγδ
⑤	37.5	Sαδ	⑱	30.0	EEE Sδδ
⑥	36.0	PPP Sαβ	⑲	29.0	PPP Tββ
⑦	36.0	PPP Tαβ	⑳	27.3	PEE Sβδ
⑧	34.9	EPP, PEP Sαβ	㉑	24.6	PEP Sαβ
⑨	34.6	EPP, PEP Sαβ	㉒	21.3~22.7	Pββ
⑩	34.1	EPP Tγγ	㉓	20.6~21.3	Pββ
⑪	33.7	EEPP Tγγδ	㉔	19.8~20.6	Pββ
⑫	33.3	EPE Tδδ	㉕	17.6	Pαβ
⑬	31.6	PPP Tβγ	㉖	17.2	Pαγ

注) Eはエチレン単位を示す 注) 化学シフトの単位はppm

共重合体中のエチレン単位の含有量 (α (モル%)) は、¹³C-NMRで測定したスペクトルにより下記 (1) 式により求めた。

$$\alpha = E / S \times 100 \cdots (1)$$

ここで、S及びEはそれぞれ、

$$S = I_{EPE} + I_{PPE} + I_{EEE} + I_{PPP} + I_{PEE} + I_{PEP}$$

$$E = I_{EEE} + 2/3(I_{PEE} + I_{EPE}) + 1/3(I_{PPE} + I_{PEP})$$

であり、また

$$I_{EPE} = I(12)$$

$$I_{PPE} = I(15) + I(11) + (I(14) - I(11))/2 + I(10)$$

$$I_{EEE} = I(18)/2 + I(17)/4$$

$$I_{PPP} = I(19) + (I(6) + I(7))/2 + I(3) + I(13) + I(11) + (I(14) - I(11))/2$$

$$I_{PEE} = I(20)$$

$$I_{PEP} = (I(8) + I(9) - 2 \times I(11))/4 + I(21)$$

である。

また、下記(2)式により共重合体の立体規則性指標(P(モル%))として、PPP連鎖のアイソタクチックトライアド分率を求めた。

$$P = I_m / I \times 100 \dots (2)$$

ここで、 I_m 及び I はそれぞれ、

$$I_m = I(22)$$

$$I = I(22) + I(23) + I(24) - \{ (I(8) + I(9))/2 + I(10) + 3/2 \times I(11) + I(12) + I(13) + I(15) \}$$

である。ここで、 $I(1)$ 、 $I(2)$ ・・・等はシグナル①、②・・・等の強度を示す。

また、日本電子社製のJNM-EX400型NMR装置を用い、以下の条件で ^{13}C -NMRスペクトルを測定し、以下の方法により算出した。

試料濃度 : 220 mg / NMR溶媒 3 ml

NMR溶媒 : 1,2,4-トリクロロベンゼン / ベンゼン- d_6 (90/10 vol%)

測定温度 : 130℃

パルス幅 : 45°

パルス繰り返し時間 : 10秒

積算回数 : 4000回

(a) 1-ブテン単位

共重合体中の1-ブテン単位の含有量 (α (モル%)) は、 ^{13}C -NMRで測定したスペクトルから下記式により求めた。

$$\alpha = \frac{(I(2) / 2 + I(4))}{\{I(1) + I(2) + I(3) + I(4) + 2 \times I(9)\}} \times 100$$

また、下記式により共重合体の立体規則性指標 (P (モル%)) を求めた。

$$P = \frac{(I(12))}{\{I(12) + I(13) + I(14)\}} \times 100$$

ここで、(1)、(2)・・・はプロピレンと1-ブテンの共重合体について ^{13}C -NMRにより測定したスペクトルのシグナルを示す。また、 $I(1)$ 、 $I(2)$ ・・・は各シグナルの強度を示す。プロピレンと1-ブテンの共重合体について ^{13}C -NMRにより測定したスペクトルのシグナルを次表に示す。

なお、PPP連鎖 $S\alpha\beta$ 炭素のシグナル強度は、PPP連鎖 $S\alpha\beta$ 炭素のシグナル強度 (9) のシグナル強度) で代用した。

番号	化学シフト	帰属
(1)	45.7~47.4	P P S $\alpha\alpha$
(2)	43.0~44.9	P B S $\alpha\alpha$
(3)	42.3	P P P S $\alpha\alpha$
(4)	40.3	B B S $\alpha\alpha$
(5)	38.6	P P P T $\alpha\gamma$
(6)	36.0	P P P S $\alpha\beta$, 及び P P P T $\alpha\beta$
(7)	35.5	B 単位 T $\beta\beta$
(8)	31.6	P P P T $\beta\gamma$
(9)	30.6	P P P S $\alpha\beta$
(10)	28.6~29.8	P 単位 T $\beta\beta$
(11)	27.8~28.4	B 単位 側鎖メチレン炭素
(12)	21.2~22.7	P $\beta\beta$ P P P (mm), P P B (mm), B P B (mm)
(13)	20.6~21.2	P $\beta\beta$ P P P (mr), P P B (mr), B P B (mr) P P B (rr), B P B (rr)
(14)	19.8~20.6	P $\beta\beta$ P P P (rr)
(15)	17.6	P $\alpha\beta$
(16)	17.2	P $\alpha\gamma$
(17)	11.1	B 単位 側鎖メチル炭素

注) B は 1-ブテン単位を示す

本発明のプロピレン系重合体のうちのプロピレン並びにエチレン及び／又は炭素数 4~20 の α -オレフィンからなるプロピレン系重合体は、立体規則性指標 (P) が 55~90 モル%の範囲にあることが必要であり、好ましくは 65~80 %である。立体規則性指標 (P) が 55 %未満では、結晶性が低下しすぎるため成形性が不良となるという問題があ

り、また90%を超えると軟質でなくなり、ヒートシール温度が高くなるという不都合が生ずる。

本発明のプロピレン系重合体は、重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 M_w/M_n で規定される分子量分布が3.5以下であるが、3.0～2.0が好ましい。分子量分布が3.5を超えるものは分子量分布が広すぎるため、十分に満足しうる物性のものが得られない。

なお、上記 M_w/M_n は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）法により、下記の装置及び条件で測定したポリエチレン換算の重量平均分子量 M_w 及び数平均分子量 M_n より算出した値である。

GPC測定装置

カラム : TOSO GMHHR-H (S) HT
検出器 : 液体クロマトグラム用RI検出器 WATERS

150

GPC測定条件

溶媒 : 1, 2, 4-トリクロロベンゼン
測定温度 : 145℃
流速 : 1.0ミリリットル/分
試料濃度 : 2.2mg/ミリリットル
注入量 : 160マイクロリットル
検量線 : Universal Calibration
解析プログラム : HT-GPC (Ver. 1.0)

さらに、本発明のプロピレン系重合体は、デカリン溶媒中135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.8～5デシリットル/gの範囲にあることが必要であり、好ましくは1～3デシリットル/g、より好ましくは1.5～2.5デシリットル/gである。極限粘度 $[\eta]$ が0.8デシリットル/g未満では、べたつきが発生し、また5デシリットル/gを超えると、

流動性が低下するため成形性が不良となる。

本発明のプロピレン系重合体組成物において、プロピレン系重合体は、示差走査型熱量計により測定した重合体の結晶化温度 (T_c (°C)) と融点 (T_m (°C)) とが以下の関係式

$$T_c \geq 0.75 T_m - 15$$

を満たすことが好ましい。

T_c が " $0.75 T_m - 15$ " より小さい場合には、成形不良現象が起り易くなり、本発明の目的が達せられない場合がある。成形不良現象を起りにくくする面から、より好ましくは

$$T_c \geq 0.75 T_m - 10$$

特に好ましくは

$$T_c \geq 0.75 T_m - 5$$

である。なお、 T_m 及び T_c の測定については、実施例に記載の方法によったものである。

ところで、一般にプロピレンの重合時においては、プロピレンモノマーのメチレン側の炭素原子が触媒の活性点と結合し、順次同じようにプロピレンモノマーが配位して重合してゆくいわゆる 1, 2 挿入の重合が通常行われるが、まれに 2, 1 挿入又は 1, 3 挿入すること（異常挿入とも言う）がある。本発明の単独重合体は、この 2, 1 挿入又は 1, 3 挿入が少ないと好ましい。また、これらの挿入の割合が、下記の関係式

(1)

$$[(m-2, 1) + (r-2, 1) + (1, 3)] \leq 5.0 (\%) \dots (1)$$

[式中、 $(m-2, 1)$ は ^{13}C -NMR で測定したメソ-2, 1 挿入含有率 (%)、 $(r-2, 1)$ は ^{13}C -NMR で測定したラセミ-2, 1 挿入含有率 (%)、 $(1, 3)$ は ^{13}C -NMR で測定した 1, 3 挿入含有率 (%)、

入含有率 (%) を示す。] を満足するするものが好ましく、さらに関係式 (2)

$$[(m-2, 1) + (r-2, 1) + (1, 3)] \leq 1.0 (\%) \cdots (2)$$

を満足するするものがより好ましい。特に関係式 (3)

$$[(m-2, 1) + (r-2, 1) + (1, 3)] \leq 0.1 (\%) \cdots (3)$$

を満足するするものが最も好ましい。この関係式 (1) を満足しないと、予想以上に結晶性が低下し、べたつきの原因となる場合がある。

なお、 $(m-2, 1)$ 、 $(r-2, 1)$ 及び $(1, 3)$ は Grassi らの報告 (Macromolecules, 21, p. 617 (1988)) 及び Busico らの報告 (Macromolecules, 27, p. 7538 (1994)) に基づいて ^{13}C -NMR スペクトルのピークの帰属を決定し、各ピークの積分強度から求めた各挿入含有率である。すなわち、 $(m-2, 1)$ は、全メチル炭素領域における積分強度に対する 17.2 ppm 付近に現れる $\text{P}\alpha$, γ threo に帰属するピークの積分強度の比から算出されるメソ-2, 1 挿入含有率 (%) である。 $(r-2, 1)$ は、全メチル炭素領域における積分強度に対する 15.0 ppm 付近に現れる $\text{P}\alpha$, γ threo に帰属するピークの積分強度の比から算出されるラセミ-2, 1 挿入含有率 (%) である。 $(1, 3)$ は、全メチン炭素領域における積分強度に対する 31.0 ppm 付近に現れる $\text{T}\beta$, γ 十に帰属するピークの積分強度の比から算出される 1, 3 挿入含有率 (%) である。

さらに、本発明のプロピレン単独重合体は ^{13}C -NMR スペクトルの測定において、2, 1 挿入に由来する分子鎖末端 (n-ブチル基) 帰属するピークが実質的に観測されないものがより好ましい。この 2, 1 挿入に由来する分子鎖末端に関しては、Jungling らの報告 (J. Polym. Sci. : Part A: Polym. Chem., 33, p1305 (1995)) に基

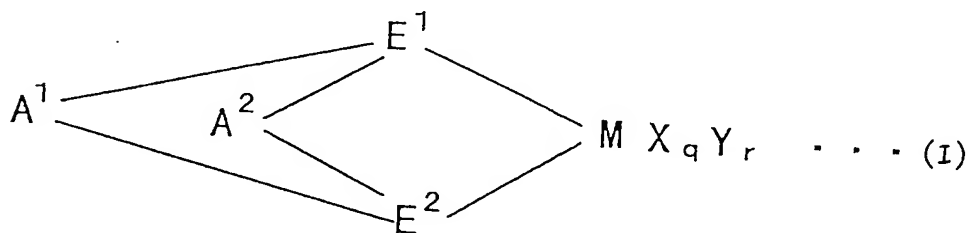
づいて ^{13}C -NMRスペクトルのピークの帰属を決定し、各ピークの積分強度から各挿入含有率を算出する。なお、アイソタクチックポリプロピレンでは、18.9 ppm付近に現れるピークがn-ブチル基の末端メチル基炭素に帰属される。また、異常挿入又は分子鎖末端測定に関する ^{13}C -NMRの測定は、前記の装置及び条件で行えばよい。

本発明のプロピレン系重合体においては、上記に加えてさらに、べたつき成分の指標である沸騰ジエチルエーテル抽出量が0～10重量%であることが好ましく、成形体の表面のべたつき成分のブリードを抑える点から、0～5重量%であることがより好ましい。

また、べたつき成分量のもう一つの指標である昇温分別（TREF）の25℃以下の溶出温度での溶出量が同様の点から0～20重量%であることが好ましく、0～10重量%がより好ましく、0～5重量%がさらに好ましい。なお、TREFの測定については、実施例に記載の方法によったものである。

さらに、本発明のプロピレン系重合体のうちのプロピレン並びにエチレン及び／又は炭素数4～20の α -オレフィンからなるプロピレン系重合体は、ランダム共重合体であるものが好ましい。また、プロピレンから得られる構造単位は90モル%以上であることが好ましく、より好ましくは95モル%以上である。

本発明のプロピレン系重合体は、(A)一般式(I)



で表される遷移金属化合物、及び (B) 該 (A) 成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物を含有する重合用触媒の存在下、プロピレンを単独重合、またはプロピレン並びにエチレン及び／又は炭素数 4～20 の α -オレフィンを共重合させることにより製造することができる。

上記一般式 (I) において、M は周期律表第 3～10 族又はランタノイド系列の金属元素を示し、具体例としてはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、イットリウム、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、コバルト、パラジウム及びランタノイド系金属などが挙げられるが、これらの中ではオレフィン重合活性などの点からチタン、ジルコニウム及びハフニウムが好適である。E¹ 及び E² はそれぞれ、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基 (—N<)、ホスフィン基 (—P<)、炭化水素基 [$>CR-$, $>C<$] 及び珪素含有基 [$>SiR-$, $>Si<$] (但し、R は水素または炭素数 1～20 の炭化水素基あるいはヘテロ原子含有基である) の中から選ばれた配位子を示し、A¹ 及び A² を介して架橋構造を形成している。また、E¹ 及び E² はたがいに同一でも異なってもよい。この E¹ 及び E² としては、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基及び置換インデニル基が好ましい。

また、X は σ 結合性の配位子を示し、X が複数ある場合、複数の X は同じでも異なってもよく、他の X、E¹、E² 又は Y と架橋していてもよい。該 X の具体例としては、ハロゲン原子、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のアルコキシ基、炭素数 6～20 のアリアルコキシ基、炭素数 1～20 のアミド基、炭素数 1～20 の珪素含有

基、炭素数1～20のホスフィド基、炭素数1～20のスルフィド基、炭素数1～20のアシル基などが挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。炭素数1～20の炭化水素基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基などのアルキル基や、ビニル基、プロペニル基、シクロヘキセニル基などのアルケニル基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基などのアリールアルキル基；フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、メチルナフチル基、アントラセニル基、フェナントニル基などのアリール基が挙げられる。なかでもメチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基やフェニル基などのアリール基が好ましい。炭素数1～20のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基、メチルフェノキシ基、ジメチルフェノキシ基、ナフトキシ基等のアリロキシ基が挙げられる。炭素数6～20のアリールアルコキシ基としては、フェニルメトキシ基、フェニルエトキシ基等が挙げられる。炭素数1～20のアミド基としては、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジプロピルアミド基、ジブチルアミド基、ジシクロヘキシルアミド基、メチルエチルアミド基等のアルキルアミド基や、ジビニルアミド基、ジプロペニルアミド基、ジシクロヘキセニルアミド基などのアルケニルアミド基；ジベンジルアミド基、フェニルエチルアミド基、フェニルプロピルアミド基などのアリールアルキルアミド基；ジフェニルアミド基、ジナフチルアミド基などのアリールアミド基が挙げられる。炭素数1～20の珪素含有基としては、メチルシリル基、フェニルシリル基などのモノ炭化水素置換シリル基；ジメチルシリル基、ジフェニルシリル基などのジ炭

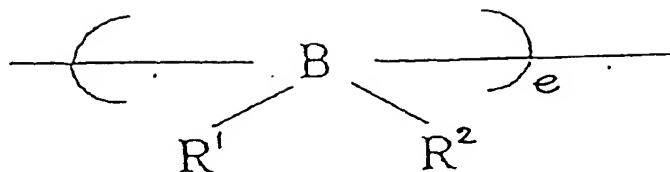
化水素置換シリル基；トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、メチルフェニルジシリル基、トリトリルシリル基、トリナフチルシリル基などのトリ炭化水素置換シリル基；トリメチルシリルエーテル基などの炭化水素置換シリル基のシリルエーテル基；トリメチルシリルメチル基などのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニル基などのケイ素置換アリール基などが挙げられる。なかでもトリメチルシリル基、フェネチルジメチルシリル基などが好ましい。炭素数1～20のスルフィド基としては、メチルスルフィド基、エチルスルフィド基、プロピルスルフィド基、ブチルスルフィド基、ヘキシルスルフィド基、シクロヘキシルスルフィド基、オクチルスルフィド基などのアルキルスルフィド基や、ビニルスルフィド基、プロペニルスルフィド基、シクロヘキセニルスルフィド基などのアルケニルスルフィド基；ベンジルスルフィド基、フェニルエチルスルフィド基、フェニルプロピルスルフィド基などのアリールアルキルスルフィド基；フェニルスルフィド基、トリルスルフィド基、ジメチルフェニルスルフィド基、トリメチルフェニルスルフィド基、エチルフェニルスルフィド基、プロピルフェニルスルフィド基、ビフェニルスルフィド基、ナフチルスルフィド基、メチルナフチルスルフィド基、アントラセニルスルフィド基、フェナントニルスルフィド基などのアリールスルフィド基が挙げられる。炭素数1～20のスルホキシド基としては、メチルスルホキシド基、メチルスルホキシド基、プロピルスルホキシド基、ブチルスルホキシド基、ヘキシルスルホキシド基、シクロヘキシルスルホキシド基、オクチルスルホキシド基などのアルキルスルホキシド基や、ビニルスルホキシド基、プロペニルスルホキシド基、シクロヘキセニルスルホキシド基などのアルケニルスルホキシド基；ベンジルスルホキシド基、フェニルエチルス

ルホキシド基、フェニルプロピルスルホキシド基などのアリーラルキルスルホキシド基；フェニルスルホキシド基、トリルスルホキシド基、ジメチルフェニルスルホキシド基、トリメチルフェニルスルホキシド基、エチルフェニルスルホキシド基、プロピルフェニルスルホキシド基、ピフェニルスルホキシド基、ナフチルスルホキシド基、メチルナフチルスルホキシド基、アントラセニルスルホキシド基、フェナントニルスルホキシド基などのアリールスルホキシド基が挙げられる。炭素数1～20のアシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、パルミトイル基、テアロイル基、オレオイル基等のアルキルアシル基；、ベンゾイル基、トルオイル基、サリチロイル基、シンナモイル基、ナフトイル基、フタロイル基等のアリーラルアシル基；シュウ酸、マロン酸、コハク酸等のジカルボン酸からそれぞれ誘導されるオキサリル基、マロニル基、スクシニル基等が挙げられる。一方、Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なってもよく、他のYやE¹、E²又はXと架橋していてもよい。該Yのルイス塩基の具体例としては、アミン類、エーテル類、ホスフィン類、チオエーテル類などを挙げることができる。アミン類としては、炭素数1～20のアミンが挙げられ、具体的には、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、シクロヘキシルアミン、メチルエチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、メチルエチルアミン等のアルキルアミンや、ビニルアミン、プロペニルアミン、シクロヘキセニルアミン、ジビニルアミン、ジプロペニルアミン、ジシクロヘキセニルアミンなどのアルケニルアミン；フェニルアミン、フェニルエチルアミン、フェニルプロピルアミンなどのアリーラルアルキルアミン；ジフェニルアミン、ジナフチルアミンなどのアリーラルアミンが挙げられる。エーテル

類としては、メチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、イソブチルエーテル、*n*-アミルエーテル、イソアミルエーテル等の脂肪族単一エーテル化合物；メチルエチルエーテル、メチルプロピルエーテル、メチルイソプロピルエーテル、メチル-*n*-アミルエーテル、メチルイソアミルエーテル、エチルプロピルエーテル、エチルイソプロピルエーテル、エチルブチルエーテル、エチルイソブチルエーテル、エチル-*n*-アミルエーテル、エチルイソアミルエーテル等の脂肪族混成エーテル化合物；ビニルエーテル、アリルエーテル、メチルビニルエーテル、メチルアリルエーテル、エチルビニルエーテル、エチルアリルエーテル等の脂肪族不飽和エーテル化合物；アニソール、フェネトール、フェニルエーテル、ベンジルエーテル、フェニルベンジルエーテル、 α -ナフチルエーテル、 β -ナフチルエーテル等の芳香族エーテル化合物、酸化エチレン、酸化プロピレン、酸化トリメチレン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサン等の環式エーテル化合物が挙げられる。ホスフィン類としては、炭素数1～20のホスフィンが挙げられる。具体的には、メチルホスフィン、エチルホスフィン、プロピルホスフィン、ブチルホスフィン、ヘキシルホスフィン、シクロヘキシルホスフィン、オクチルホスフィンなどのモノ炭化水素置換ホスフィン；ジメチルホスフィン、ジエチルホスフィン、ジプロピルホスフィン、ジブチルホスフィン、ジヘキシルホスフィン、ジシクロヘキシルホスフィン、ジオクチルホスフィンなどのジ炭化水素置換ホスフィン；ジメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリヘキシルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリオクチルホスフィンなどのトリ炭化水素置換ホスフィン等のアルキルホスフィンや、ビニルホスフィン、プロペニルホスフィン、シクロヘキセニルホスフィンなどのモノ

アルケニルホスフィンやリンの水素原子をアルケニルが2個置換したジアルケニルホスフィン；リンの水素原子をアルケニルが3個置換したトリアルケニルホスフィン；ベンジルホスフィン、フェニルエチルホスフィン、フェニルプロピルホスフィンなどのアリールアルキルホスフィン；リンの水素原子をアリールまたはアルケニルが3個置換したジアリールアルキルホスフィンまたはアリールジアルキルホスフィン；フェニルホスフィン、トリルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン、トリメチルフェニルホスフィン、エチルフェニルホスフィン、プロピルフェニルホスフィン、ビフェニルホスフィン、ナフチルホスフィン、メチルナフチルホスフィン、アントラセニルホスフィン、フェナントニルホスフィン；リンの水素原子をアルキルアリールが2個置換したジ（アルキルアリール）ホスフィン；リンの水素原子をアルキルアリールが3個置換したトリ（アルキルアリール）ホスフィンなどのアリールホスフィンが挙げられる。チオエーテル類としては、前記のスルフィドが挙げられる。

次に、 A^1 及び A^2 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR-$ 、 $-PR-$ 、 $-P(O)R-$ 、 $-BR-$ 又は $-AlR-$ を示し、Rは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよい。このような架橋基のうち、少なくとも一つは炭素数1以上の炭化水素基からなる架橋基であることが好ましい。このような架橋基としては、例えば一般式



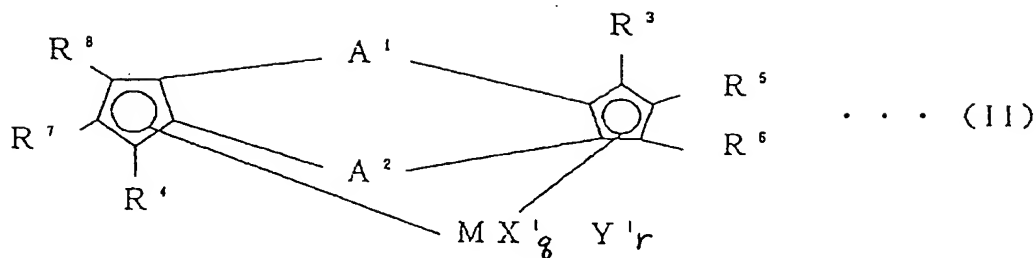
(Bは周期律表第14族元素であり、例えば炭素、珪素、ゲルマニウム、スズが挙げられる。R¹及びR²はそれぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基で、それらはたがいに関しても異なっているもよく、またたがいに結合して環構造を形成しているもよい。eは1～4の整数を示す。)

で表されるものが挙げられ、その具体例としては、メチレン基、エチレン基、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、シクロヘキシリデン基、1, 2-シクロヘキシレン基、ビニリデン基(CH₂=C=)、ジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基、ジメチルゲルミレン基、ジメチルスタニレン基、テトラメチルジシリレン基、ジフェニルジシリレン基などを挙げるこことができる。これらの中で、エチレン基、イソプロピリデン基及びジメチルシリレン基が好適である。qは1～5の整数で[(Mの原子価) - 2]を示し、rは0～3の整数を示す。

この一般式(I)で表される遷移金属化合物において、E¹及びE²が置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又は置換インデニル基である場合、A¹及びA²の架橋基の結合は、(1, 2')(2, 1')二重架橋型が好ましい。

このような一般式(I)で表される遷移金属化合物の中では、一般式

(II)



で表される二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体を配位子とする遷移金属化合物が好ましい。

上記一般式 (II) において、M、 A^1 、 A^2 、 q 及び r は上記と同じである。 X^1 は σ 結合性の配位子を示し、 X^1 が複数ある場合、複数の X^1 は同じでも異なっているいてもよく、他の X^1 又は Y^1 と架橋していてもよい。この X^1 の具体例としては、一般式 (I) の X の説明で例示したものと同一ものを挙げることができる。 Y^1 はルイス塩基を示し、 Y^1 が複数ある場合、複数の Y^1 は同じでも異なっているいてもよく、他の Y^1 又は X^1 と架橋していてもよい。この Y^1 の具体例としては、一般式 (I) の Y の説明で例示したものと同一ものを挙げることができる。 $R^3 \sim R^8$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 20 の炭化水

素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基又はヘテロ原子含有基を示すが、その少なくとも一つは水素原子でないことが必要である。また、 $R^3 \sim R^8$ はたがいに同一でも異なってもよく、隣接する基同士がたがいに結合して環を形成していてもよい。

この二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体を配位子とする遷移金属化合物は、配位子が(1, 2') (2, 1') 二重架橋型が好ましい。

一般式(I)で表される遷移金属化合物の具体例としては、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -メチレン) (2, 1' -メチレン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -イソプロピリデン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス(3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス(4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス(4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス(5, 6-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス(4, 7-ジイソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス(4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス(3-メチル-4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス(5, 6-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -

ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -メチレン)
(2, 1' -エチレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド,
(1, 2' -メチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (イン
デニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2,
1' -ジメチルシリレン) ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド,
(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス
(3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメ
チルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (3-n-ブチル
インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン)
(2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (3-i-プロピルインデニル)
ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1'
-ジメチルシリレン) ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル)
ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1'
-ジメチルシリレン) ビス (3-フェニルインデニル) ジルコニウムジ
クロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリ
レン) ビス (4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1,
2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (4-
イソプロプルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメ
チルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (5, 6-ジメチ
ルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレ
ン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (4, 7-ジ-i-プロピル
インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン)
(2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (4-フェニルインデニル) ジル
コニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジ
メチルシリレン) ビス (3-メチル-4-i-プロピルインデニル) ジ
ルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -

ジメチルシリレン) ビス (5, 6-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス (3-i-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス (3-n-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス (3-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン) -ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン) -ビス (3-i-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン) -ビス (3-n-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン) -ビス (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-メチレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジ

フェニルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジフェニルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス (3-i-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジフェニルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス (3-n-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジフェニルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジフェニルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (3'-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (3'-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -エチレン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (3'-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -メチレン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (3'-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (3'-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -メチレン) (2, 1' -メチレン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (3'-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -メチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (3'-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -イソプロピリデン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3-メチルシクロペンタジエニル)

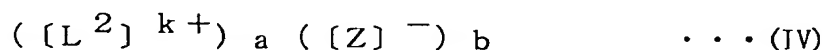
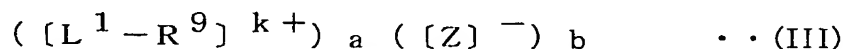
(3'-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-エチレン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-エチレン) (2, 1'-メチレン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-エチレン) (2, 1'-イソプロピリデン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-メチレン) (2, 1'-メチレン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-メチレン) (2, 1'-イソプロピリデン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-イソプロピリデン) (2, 1'-イソプロピリデン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3, 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (3-メチル-5-エチルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (3-メチル-5-エチルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-エチルシクロペンタジエニル)

ニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) (3-メチル-5-イソプロピルシクロペンタジエニル) (3' -メチル-5' -イソプロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) (3-メチル-5-n-ブチルシクロペンタジエニル) (3' -メチル-5' -n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) (3-メチル-5-フェニルシクロペンタジエニル) (3' -メチル-5' -フェニルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3-メチル-5-エチルシクロペンタジエニル) (3' -メチル-5' -エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3-メチル-5-i-プロピルシクロペンタジエニル) (3' -メチル-5' -i-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3-メチル-5-n-ブチルシクロペンタジエニル) (3' -メチル-5' -n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3-メチル-5-フェニルシクロペンタジエニル) (3' -メチル-5' -フェニルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -エチレン) (3-メチル-5-エチルシクロペンタジエニル) (3' -メチル-5' -エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -エチレン) (3-メチル-5-i-プロピルシクロペンタジエニル) (3' -メチル-5' -i-プロピルシクロペンタジエニル) ジル

コニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -エチレン) (3-メチル-5-n-ブチルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -エチレン) (3-メチル-5-フェニルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-フェニルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -メチレン) (3-メチル-5-エチルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -メチレン) (3-メチル-5-i-プロピルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-i-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -メチレン) (3-メチル-5-n-ブチルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -メチレン) (3-メチル-5-フェニルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-フェニルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -メチレン) (3-メチル-5-i-プロピルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-i-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3-メチル-5-i-プロピルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-i-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -メチレン) (2, 1' -メチレン) (3-メチル-5-i-プロピルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-i-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -メチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3

ーメチルー5-イ-プロピルシクロペンタジエニル) (3'-メチルー5'-イ-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドなど及びこれらの化合物におけるジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換したものを挙げることができる。もちろんこれらに限定されるものではない。また、他の族又はランタノイド系列の金属元素の類似化合物であつてもよい。

(B) 成分のうちの(B-1)成分としては、上記(A)成分の遷移金属化合物と反応して、イオン性の錯体を形成するイオン性化合物であれば、いずれのものでも使用できるが、次の一般式(III), (IV)



(ただし、 L^2 は M^2 、 $R^{10}R^{11}M^3$ 、 R^{12}_3C 又は $R^{13}_3M^3$ である。)

〔(III), (IV)式中、 L^1 はルイス塩基、 $[Z]^-$ は、非配位性アニオン $[Z^1]^-$ 及び $[Z^2]^-$ 、ここで $[Z^1]^-$ は複数の基が元素に結合したアニオンすなわち $[M^1 G^1 G^2 \dots G^f]^-$ (ここで、 M^1 は周期律表第5～15族元素、好ましくは周期律表第13～15族元素を示す。 $G^1 \sim G^f$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～40のジアルキルアミノ基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールアルコキシ基、炭素数7～40のアルキルアリール基、炭素数7～40のアリールアルキル基、炭素数1～20のハロゲン置換炭化水素基、炭素数1～20のアシルオキシ基、有機メタロイド基、又は炭素数2～20のヘテロ原子含有炭化水素基を示す。 $G^1 \sim G^f$ のうち2つ以

上が環を形成していてもよい。 f は〔(中心金属 M^1 の原子価)+1〕の整数を示す。)、 $[Z^2]^-$ は、酸解離定数の逆数の対数(pK_a)が-10以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基、あるいは一般的に超強酸と定義される共役塩基を示す。また、ルイス塩基が配位していてもよい。また、 R^9 は水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示し、 R^{10} 及び R^{11} はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基、 R^{12} は炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示す。 R^{13} はテトラフェニルポルフィリン、フタロシアニン等の大環状配位子を示す。 k は $[L^1 - R^9]$ 、 $[L^2]$ のイオン価数で1~3の整数、 a は1以上の整数、 $b = (k \times a)$ である。 M^2 は、周期律表第1~3、11~13、17族元素を含むものであり、 M^3 は、周期律表第7~12族元素を示す。]

で表されるものを好適に使用することができる。

ここで、 L^1 の具体例としては、アンモニア、メチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルアニリン、ジフェニルアミン、N,N-ジメチルアニリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリーn-ブチルアミン、メチルジフェニルアミン、ピリジン、p-ブロモ-N,N-ジメチルアニリン、p-ニトロ-N,N-ジメチルアニリンなどのアミン類、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィンなどのホスフィン類、テトラヒドロチオ

フェンなどのチオエーテル類、安息香酸エチルなどのエステル類、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類などを挙げることができる。

R^9 の具体例としては水素、メチル基、エチル基、ベンジル基、トリチル基などを挙げることができ、 R^{10} 、 R^{11} の具体例としては、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基などを挙げることができる。 R^{12} の具体例としては、フェニル基、p-トリル基、p-メトキシフェニル基などを挙げることができ、 R^{13} の具体例としてはテトラフェニルポルフィン、フタロシアニン、アリル、メタリルなどを挙げることができる。また、 M^2 の具体例としては、Li, Na, K, Ag, Cu, Br, I, I_3 などを挙げることができ、 M^3 の具体例としては、Mn, Fe, Co, Ni, Znなどを挙げることができる。

また、 $[Z^1]^-$ 、すなわち $[M^1 G^1 G^2 \dots G^f]$ において、 M^1 の具体例としてはB, Al, Si, P, As, Sbなど、好ましくはB及びAlが挙げられる。また、 G^1 、 $G^2 \sim G^f$ の具体例としては、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基など、アルコキシ基若しくはアリールアルコキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、n-ブトキシ基、フェノキシ基など、炭化水素基としてメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、n-オクチル基、n-エイコシル基、フェニル基、p-トリル基、ベンジル基、4-tert-ブチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基など、ハロゲン原子としてフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、ヘテロ原子含有炭化水素基としてp-フルオロフェニル基、3,5-ジフルオロフェ

ニル基、ペンタクロロフェニル基、3, 4, 5-トリフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、ビス(トリメチルシリル)メチル基など、有機メタロイド基としてペンタメチルアンチモン基、トリメチルシリル基、トリメチルゲルミル基、ジフェニルアルシニル基、ジシクロヘキシルアンチモン基、ジフェニル硼素などが挙げられる。

また、非配位性のアニオンすなわち pK_a が -10 以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基〔Z²〕⁻ の具体例としてはトリフルオロメタンスルホン酸アニオン (CF_3SO_3)⁻, ビス(トリフルオロメタンスルホニル)メチルアニオン, ビス(トリフルオロメタンスルホニル)ベンジルアニオン, ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド, 過塩素酸アニオン (ClO_4)⁻, トリフルオロ酢酸アニオン (CF_3CO_2)⁻, ヘキサフルオロアンチモンアニオン (SbF_6)⁻, フルオロスルホン酸アニオン (FSO_3)⁻, クロロスルホン酸アニオン ($ClSO_3$)⁻, フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化アンチモン (FSO_3/SbF_5)⁻, フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化砒素 (FSO_3/AsF_5)⁻, トリフルオロメタンスルホン酸/5-フッ化アンチモン (CF_3SO_3/SbF_5)⁻ などを挙げることができる。

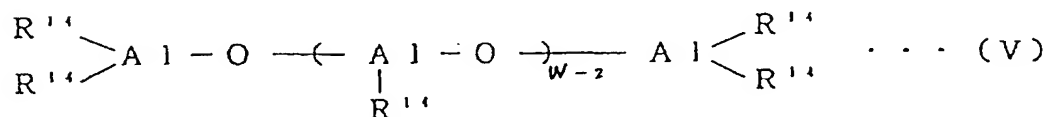
このような前記(A)成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成するイオン性化合物、すなわち(B-1)成分化合物の具体例としては、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリー-n-ブチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラ

フェニル硼酸メチル (トリ-*n*-ブチル) アンモニウム, テトラフェニル硼酸ベンジル (トリ-*n*-ブチル) アンモニウム, テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム, テトラフェニル硼酸トリフェニル (メチル) アンモニウム, テトラフェニル硼酸トリメチルアニリニウム, テトラフェニル硼酸メチルピリジニウム, テトラフェニル硼酸ベンジルピリジニウム, テトラフェニル硼酸メチル (2-シアノピリジニウム), テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリエチルアンモニウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリ-*n*-ブチルアンモニウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリフェニルアンモニウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸テトラエチルアンモニウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ベンジル (トリ-*n*-ブチル) アンモニウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸メチルジフェニルアンモニウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリフェニル (メチル) アンモニウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸メチルアニリニウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ジメチルアニリニウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリメチルアニリニウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸メチルピリジニウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ベンジルピリジニウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸メチル (2-シアノピリジニウム), テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ベンジル (2-シアノピリジニウム), テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸メチル (4-シアノピリジニウム), テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリフェニルホスホニウム, テトラキス [ビス (3, 5-ジトリフルオロメチル) フェニル] 硼酸ジメチルアニリニウム, テトラフェニル硼酸フェロセニウム,

テトラフェニル硼酸銀、テトラフェニル硼酸トリチル、テトラフェニル硼酸テトラフェニルポリフィリンマンガン、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸フェロセニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸（1，1'－ジメチルフェロセニウム），テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸デカメチルフェロセニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸銀、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリチル、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸リチウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ナトリウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸テオラフェニルポリフィリンマンガン、テトラフルオロ硼酸銀、ヘキサフルオロ燐酸銀、ヘキサフルオロ砒素酸銀、過塩素酸銀、トリフルオロ酢酸銀、トリフルオロメタンスルホン酸銀などを挙げることができる。

この（B－1）成分である、該（A）成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成するイオン性化合物は一種用いてもよく、また二種以上を組み合わせて用いてもよい。

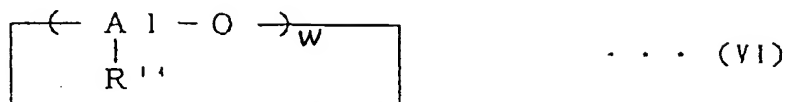
一方、（B－2）成分のアルミノキサンとしては、一般式（V）



（式中、 R^{14} は炭素数1～20、好ましくは1～12のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基などの炭化水素基あるいはハロゲン原子を示し、 w は平均重合度を示し、通常2～50、好ましくは2～40の整数である。なお、各 R^{14} は同じでも異なっていて

もよい。)

で示される鎖状アルミノキサン、及び一般式 (VI)



(式中、 R^{14} 及び w は前記一般式 (V) におけるものと同じである。) で示される環状アルミノキサンを挙げることができる。

前記アルミノキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水などの縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段については特に限定はなく、公知の方法に準じて反応させればよい。例えば、①有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、②重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、③金属塩などに含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法、④テトラアルキルジアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、さらに水を反応させる方法などがある。なお、アルミノキサンとしては、トルエン不溶性のものであってもよい。

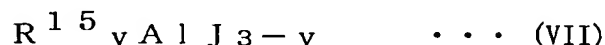
これらのアルミノキサンは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

(A) 触媒成分と (B) 触媒成分との使用割合は、(B) 触媒成分として (B-1) 化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは 10 : 1 ~ 1 : 100、より好ましくは 2 : 1 ~ 1 : 10 の範囲が望ましく、上記

範囲を逸脱する場合は、単位重量ポリマーあたりの触媒コストが高くなり、実用的でない。また（B-2）化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは1：1～1：1000000、より好ましくは1：10～1：10000、さらに好ましくは1：10～1：1000の範囲である。この範囲を逸脱する場合は単位重量ポリマーあたりの触媒コストが高くなり、実用的でない。また、触媒成分（B）としては（B-1），（B-2）を単独または二種以上組み合わせて用いることもできる。

本発明の製造方法における重合用触媒は、上記（A）成分及び（B）成分に加えて（C）成分として有機アルミニウム化合物を用いることができる。

ここで、（C）成分の有機アルミニウム化合物としては、一般式(VII)



〔式中、 R^{15} は炭素数1～10のアルキル基、Jは水素原子、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基又はハロゲン原子を示し、vは1～3の整数である〕

で示される化合物が用いられる。

前記一般式（VII）で示される化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。このうちトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好ましく、トリイソブチルアルミニウムがより好ましい。

これらの有機アルミニウム化合物は一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。

前記 (A) 触媒成分と (C) 触媒成分との使用割合は、モル比で好ましくは 1 : 1 ~ 1 : 10000、より好ましくは 1 : 5 ~ 1 : 2000、さらに好ましくは 1 : 10 ないし 1 : 1000 の範囲が望ましい。該 (C) 触媒成分を用いることにより、遷移金属当たりの重合活性を向上させることができるが、あまり多いと有機アルミニウム化合物が無駄になるとともに、重合体中に多量に残存し、好ましくない。

本発明の製造方法においては、上述した (A) 成分、(B) 成分及び (C) 成分を用いて予備接触を行うこともできる。

予備接触は、(A) 成分に、例えば (B) 成分を接触させることにより行うことができるが、その方法に特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。このような予備接触により触媒活性の向上や、助触媒である (B) 成分の使用割合の低減など、触媒コストの低減に効果的である。また、さらに、(A) 成分と (B-2) 成分を接触させることにより、上記効果と共に、分子量向上も見られる。

また、予備接触温度は、通常 -20℃ ~ 200℃、好ましくは -10℃ ~ 150℃、より好ましくは 0℃ ~ 80℃ である。予備接触においては、溶媒として不活性炭化水素、脂肪族炭化水素などを用いる事ができる。これらの中で特に好ましいものは、芳香族炭化水素である。

本発明においては、触媒成分の少なくとも一種を適当な担体に担持して用いることができる。該担体の種類については特に制限はなく、無機酸化物担体、それ以外の無機担体及び有機担体のいずれも用いることができるが、特に無機酸化物担体あるいはそれ以外の無機担体が好ましい。

無機酸化物担体としては、具体的には、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、

ThO_2 やこれらの混合物、例えばシリカアルミナ、ゼオライト、フェライト、グラスファイバー、カーボンなどが挙げられる。これらの中では、特に SiO_2 、 Al_2O_3 が好ましい。なお、上記無機酸化物担体は、少量の炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩などを含有してもよい。

一方、上記以外の担体として、 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ などのマグシウム化合物などで代表される一般式 $\text{MgR}^{16}_x\text{X}^1_y$ で表されるマグネシウム化合物やその錯塩などを挙げることができる。ここで、 R^{16} は炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 1～20 のアルコキシ基又は炭素数 6～20 のアリール基、 X^1 はハロゲン原子又は炭素数 1～20 のアルキル基を示し、 x は 0～2、 y は 0～2 であり、かつ $x+y=2$ である。各 R^{16} 及び各 X^1 はそれぞれ同一でもよく、また異なってもよい。

また、有機担体としては、ポリスチレン、スチレンージビニルベンゼン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、置換ポリスチレン、ポリアリレートなどの重合体やスターチなどを挙げることができる。

本発明において用いられる担体としては、 MgCl_2 、 $\text{MgCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 SiO_2 、 Al_2O_3 などが好ましい。また担体の状は、その種類及び製法により異なるが、平均粒径は通常 1～300 μm 、好ましくは 10～200 μm 、より好ましくは 20～100 μm である。

粒径が小さいと重合体中の微粉が増大し、粒径が大きいと重合体中の粗大粒子が増大し嵩密度の低下やホッパーの詰まりの原因になる。

また、担体の比表面積は、通常 1～1000 m^2/g 、好ましくは 50～500 m^2/g 、細孔容積は通常 0.1～5 cm^3/g 、好ましくは 0.

$3 \sim 3 \text{ cm}^3 / \text{g}$ である。

比表面積又は細孔容積のいずれかが上記範囲を逸脱すると、触媒活性が低下することがある。なお、比表面積及び細孔容積は、例えばBET法に従って吸着された窒素ガスの体積から求めることができる（ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ，第60巻，第309ページ（1983年）参照）。

さらに、上記担体は、通常100～1000℃、好ましくは150～800℃で焼成して用いることが望ましい。

触媒成分の少なくとも一種を前記担体に担持させる場合、（A）触媒成分及び（B）触媒成分の少なくとも一方を、好ましくは（A）触媒成分及び（B）触媒成分の両方を担持させるのが望ましい。

該担体に、（A）成分及び（B）成分の少なくとも一方を担持させる方法については、特に制限されないが、例えば①（A）成分及び（B）成分の少なくとも一方と担体とを混合する方法、②担体を有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物で処理したのち、不活性溶媒中で（A）成分及び（B）成分の少なくとも一方と混合する方法、③担体と（A）成分及び／又は（B）成分と有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物とを反応させる方法、④（A）成分又は（B）成分を担体に担持させたのち、（B）成分又は（A）成分と混合する方法、⑤（A）成分と（B）成分との接触反応物を担体と混合する方法、⑥（A）成分と（B）成分との接触反応に際して、担体を共存させる方法などを用いることができる。

なお、上記④、⑤及び⑥の反応において、（C）成分の有機アルミニウム化合物を添加することもできる。

このようにして得られた触媒は、いったん溶媒留去を行って固体として取り出してから重合に用いてもよいし、そのまま重合に用いてもよい。

また、本発明においては、(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方の担体への担持操作を重合系内で行うことにより触媒を生成させることができる。例えば(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方と担体とさらに必要により前記(C)成分の有機アルミニウム化合物を加え、エチレンなどのオレフィンを常圧 $\sim 20\text{ kg/cm}^2$ 加えて、 $-20\sim 200^\circ\text{C}$ で1分 \sim 2時間程度予備重合を行い触媒粒子を生成させる方法を用いることができる。

本発明においては、(B-1)成分と担体との使用割合は、重量比で好ましくは $1:5\sim 1:10000$ 、より好ましくは $1:10\sim 1:5000$ とするのが望ましく、(B-2)成分と担体との使用割合は、重量比で好ましくは $1:0.5\sim 1:1000$ 、より好ましくは $1:1\sim 1:50$ とするのが望ましい。(B)成分として二種以上を混合して用いる場合は、各(B)成分と担体との使用割合が重量比で上記範囲内にあることが望ましい。また、(A)成分と担体との使用割合は、重量比で、好ましくは $1:5\sim 1:10000$ 、より好ましくは $1:10\sim 1:5000$ とするのが望ましい。

(B)成分〔(B-1)成分又は(B-2)成分〕と担体との使用割合、又は(A)成分と担体との使用割合が上記範囲を逸脱すると、活性が低下することがある。このようにして調製された本発明の重合用触媒の平均粒径は、通常 $2\sim 200\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\sim 150\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $20\sim 100\mu\text{m}$ であり、比表面積は、通常 $20\sim 1000\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $50\sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ である。平均粒径が $2\mu\text{m}$ 未満であると重合体中の微粉が増大することがあり、 $200\mu\text{m}$ を超えると重合体中の粗大粒子が増大することがある。比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると活性が低下することがあり、 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ を超え

ると重合体の嵩密度が低下することがある。また、本発明の触媒において、担体10.0g中の遷移金属量は、通常0.05～10g、特に0.1～2gであることが好ましい。遷移金属量が上記範囲外であると、活性が低くなることがある。

このように担体に担持することによって工業的に有利な高い嵩密度と優れた粒径分布を有する重合体を得ることができる。

本発明の製造方法においては、上述した重合用触媒を用いて、プロピレンを単独重合、またはプロピレン並びにエチレン及び／又は炭素数4～20の α -オレフィンとを共重合させる。

本発明において、重合方法は特に制限されず、スラリー重合法、気相重合法、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法などのいずれの方法を用いてもよいが、スラリー重合法、気相重合法が特に好ましい。

重合条件については、重合温度は通常 $-100\sim 250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-50\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $0\sim 130^{\circ}\text{C}$ である。また、反応原料に対する触媒の使用割合は、原料モノマー／上記(A)成分(モル比)が好ましくは $1\sim 10^8$ 、特に $100\sim 10^5$ となることが好ましい。さらに、重合時間は通常5分～反応圧力は好ましくは常圧 $\sim 200\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ 、特に好ましくは常圧 $\sim 100\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ である。

重合体の分子量の調節方法としては、各触媒成分の種類、使用量、重合温度の選択、さらには水素存在下での重合などがある。

重合溶媒を用いる場合、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素などを用いることができる。これらの溶媒

は一種を単独で用いてもよく、二種以上のものを組み合わせてもよい。また、 α -オレフィンなどのモノマーを溶媒として用いてもよい。なお、重合方法によっては無溶媒で行うことができる。

重合に際しては、前記重合用触媒を用いて予備重合を行うことができる。予備重合は、固体触媒成分に、例えば、少量のオレフィンを接触させることにより行うことができるが、その方法に特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。予備重合に用いるオレフィンについては特に制限はなく、前記に例示したものと同様のもの、例えばエチレン、炭素数3～20の α -オレフィン、あるいはこれらの混合物などを挙げることができるが、該重合において用いるオレフィンと同じオレフィンを用いることが有利である。

また、予備重合温度は、通常 $-20 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-10 \sim 130^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $0 \sim 80^{\circ}\text{C}$ である。予備重合においては、溶媒として、不活性炭化水素、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、モノマーなどを用いることができる。これらの中で特に好ましいのは脂肪族炭化水素である。また、予備重合は無溶媒で行ってもよい。

予備重合においては、予備重合生成物の極限粘度 $[\eta]$ (135°C デカリン中で測定)が0.2デシリットル/g以上、特に0.5デシリットル/g以上、触媒中の遷移金属成分1ミリモル当たりに対する予備重合生成物の量が1～10000g、特に10～1000gとなるように条件を調整することが望ましい。

このようにして得られる本発明のプロピレン系重合体は、プレス成形などにより成形体とすることができる。また、樹脂へ柔軟性を付与するための改質剤として使用することができる。

本発明のプロピレン系重合体組成物は、上記プロピレン単独重合体〔(a)成分〕又は上記プロピレン並びにエチレン及び/又は炭素数4

～20の α -オレフィンからなるプロピレン系重合体〔(a')成分〕に、(b)造核剤を10ppm以上添加したものである。

(b)成分の造核剤は、プロピレン系重合体の物性を低下させることなく、速やかに結晶核を誘発し、結晶化が始まるのに必要な過冷却度を小さくするものであればよい。

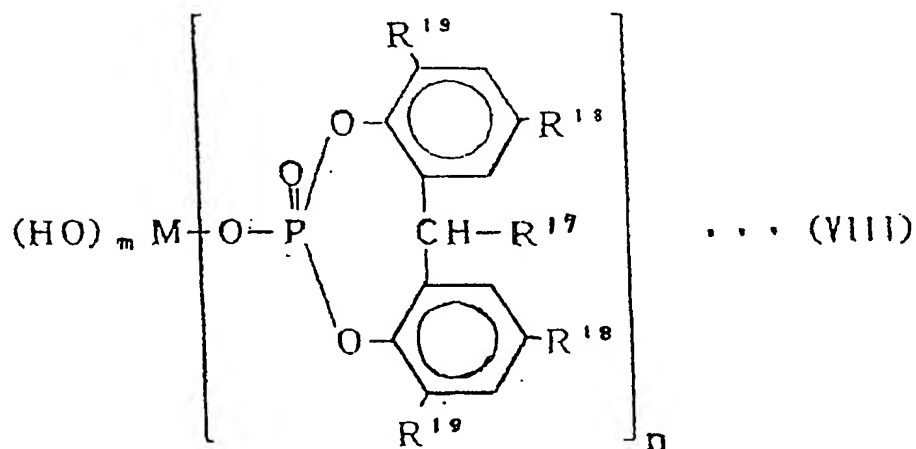
本発明に用いる造核剤の具体例としては、高融点ポリマー、有機カルボン酸若しくはその金属塩、芳香族スルホン酸塩若しくはその金属塩、有機リン酸化合物若しくはその金属塩、ジベンジリデンソルビトール若しくはその誘導体、ロジン酸部分金属塩、無機微粒子、イミド類、アミド類、キナクリドン類、キノン類又はこれらの混合物が挙げられる。

高融点ポリマーとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリビニルシクロヘキサン、ポリビニルシクロペンタン等のポリビニルシクロアルカン、ポリ3-メチルペンテン-1、ポリ3-メチルブテン-1、ポリアルケニルシラン等が挙げられる。金属塩としては、安息香酸アルミニウム塩、p-t-ブチル安息香酸アルミニウム塩、アジピン酸ナトリウム、チオフェネカルボン酸ナトリウム、ピロールカルボン酸ナトリウム等が挙げられる。ジベンジリデンソルビトール又はその誘導体としては、ジベンジリデンソルビトール、1,3:2,4-ビス(o-3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1,3:2,4-ビス(o-2,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1,3:2,4-ビス(o-4-エチルベンジリデン)ソルビトール、1,3:2,4-ビス(o-4-クロロベンジリデン)ソルビトール、1,3:2,4-ジベンジリデンソルビトール等が挙げられる。また、具体的には、新日本理化(製)のゲルオールMDやゲルオールMD-R(商品名)等も挙げられる。

ロジン酸部分金属塩としては、荒川化学工業(製)のパインクリスタ

ルKM1600、パインクリスタルKM1500、パインクリスタルKM1300（商品名）等が挙げられる。

無機微粒子としては、タルク、クレー、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、グラファイト、アルミニウム粉末、アルミナ、シリカ、ケイ藻土、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉末、軽石バルーン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、硫酸カルシウム、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、硫化モリブデン等が挙げられる。中でも下記一般式(VIII)で示される有機リン酸金属塩及びタルク等の無機微粒子は臭いの発生が少なく、本発明のプロピレン系重合体組成物を食品向けの用途に用いる場合に好適である。



(式中、R¹⁷ は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示し、R¹⁸

⁸ 及び R^{19} はそれぞれ水素原子、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。M はアルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウム及び亜鉛のうちのいずれかを示し、M がアルカリ金属のとき m は 0 を、n は 1 を示し、M が二価金属のとき n は 1 又は 2 を示し、n が 1 のとき m は 1 を、n が 2 のとき m は 0 を示し、M がアルミニウムのとき m は 1 を、n は 2 を示す。)

更に、タルク等の無機微粒子を含むプロピレン系重合体組成物を成形してなるフィルムは、スリップ性にも優れるため、製袋、印刷等の二次加工性が向上し、各種自動充填包装ラミネート等の高速製造装置でのあらゆる汎用包装フィルムに好適である。

造核剤としてジベンジリデンソルビトール又はその誘導体を含むプロピレン系重合体組成物を成形してなるフィルムは、特に透明性に優れディスプレイ効果が大きいため、玩具、文具等の包装に好適である。

ジベンジリデンソルビトールの誘導体の具体例としては、1, 3 : 2, 4-ビス (o-3, 4-ジメチルベンジリデン) ソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス (o-2, 4-ジメチルベンジリデン) ソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス (o-4-エチルベンジリデン) ソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス (o-4-クロロベンジリデン) ソルビトール、1, 3 : 2, 4-ジベンジリデンソルビトール等が挙げられる。

造核剤としてアミド化合物を含むプロピレン系重合体組成物を成形してなるフィルムは、特に剛性に優れ、高速製袋における巻き皺等の問題が起こりにくいため、高速製袋機でのあらゆる汎用包装フィルムとして好適である。

アミド化合物の具体例としては、アジピン酸ジアニリド、スペリン酸ジアニリド等が挙げられる。

これらの造核剤の添加量は通常、プロピレン系共重合体に対して 10

ppm以上であり、50～3000 ppmが好ましい。添加量が10 ppm未満では低温ヒートシール性の改善がみられず、一方、造核剤の添加量を多くしてもそれに見合う効果が得られないことがある。

また、造核剤の種類にもよるが、一般にプロピレン系重合体組成物の透明性、耐衝撃性の観点から、造核剤の添加量は、1000 ppm以下、更には500 ppm以下とするのが特に好ましい。より具体的な添加量として、ソルビトール系造核剤を用いる場合、ジベンジリデンソルビトールでは、3000 ppm以下、更には1500 ppm以下、特には500 ppm以下とするのが好ましい。ビス（pメチルベンジリデン）ソルビトール又はビス（ジメルベンデリデン）ソルビトールでは、1200 ppm以下、更には600 ppm以下、特には300 ppm以下とするのが好ましい。有機リン酸金属塩である有機リン酸Na塩では、500 ppm以下、更には200 ppm以下、特には125 ppm以下とするのが好ましい。有機リン酸Al塩では、1900 ppm以下、更には1500 ppm以下、特には500 ppm以下とするのが好ましい。タルクを用いる場合、浅田製粉社製のタルクMMRでは、4000 ppm以下、更には2000 ppm以下、特には1000 ppmとするのが好ましい。アミド系化合物を用いる場合、新日本理化社製のエヌジェスターNU-100では、3000 ppm以下、更には1500 ppm以下、特には500 ppm以下とするのが好ましい。

本発明のプロピレン系重合体、プロピレン系重合体組成物、成形体又はフィルムには、常用される酸化防止剤、中和剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、分解剤、発泡剤又は帯電防止剤等を必要に応じて配合することができる。

本発明のプロピレン系重合体組成物からなるフィルムは、予め、単軸又は2軸押出機、バンバリーミキサー等を用いて、プロピレン系重合体

と、造核剤と、所望に応じて用いられる各種添加剤とを熔融混練することにより調製し、ペレット化したものをキャスト成形により製膜して得ることができる。また、プロピレン系重合体と、造核剤と、所望に応じて用いられる各種添加剤とをヘンシェルミキサー等でドライブレンドしたものをキャスト成形により製膜して得ることもできる。

また、造核剤として高融点ポリマーを用いるときは、プロピレン系重合体製造時に、リアクター内で高融点ポリマーを同時又は逐次的に製造して、プロピレン系重合体組成物を得ることもできる。

〔II〕 第二発明

次に第二発明であるプロピレン系重合体〔1〕、その製造方法〔2〕、プロピレン系樹脂組成物〔3〕並びに成形体〔4〕及びプロピレン系樹脂改質剤〔5〕

について詳しく説明する。

〔1〕 プロピレン系重合体

本発明のプロピレン系重合体は、下記の（1）～（2）を要件とするプロピレン系重合体である。

（1） 25℃のヘキサンに溶出する成分量（H25）が0～80重量%であり、

（2） DSC測定において、融点（ T_m （℃））を示さないか、或いは T_m を示す場合は T_m と融解吸熱量 ΔH （J/g）が下記の関係を満たす

$$\Delta H \geq 6 \times (T_m - 140)、$$

さらには、下記の（1）～（3）を要件とするプロピレン系重合体である。

（1） 昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出する成分量（W

25) が20～100重量%であり、

(2) 25℃のヘキサンに溶出する成分量(H25)が0～80重量%であり、

かつ

(3) DSC測定において、融点(T_m (°C))を示さないか、或いは T_m を示す場合は T_m と融解吸熱量 ΔH (J/G)が下記の関係を満たす

$$\Delta H \geq 6 \times (T_m - 140),$$

本発明のプロピレン系重合体は、上記の関係を満たすことにより、得られる成形体等のべたつき成分の量と弾性率の低さと透明性のバランスが優れる。すなわち、弾性率が低く軟質性（柔軟性とも言う）に優れ、べたつき成分が少なく表面特性（例えば、ブリードや他の製品へのべたつき成分の移行が少ない等に代表される）にも優れ、かつ透明性にも優れるという利点がある。

次に、上記の要件について説明する。

本発明のプロピレン系重合体は、昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出するプロピレン系重合体の成分量(W25)が20～100重量%である。好ましくは、30～100重量%、特に好ましくは、50～100重量%である。W25は、プロピレン系重合体が軟質であるか否かを表す指標である。この値が大きくなると弾性率の高い成分が多くなったり、及び／又は立体規則性分布の不均一さが広がっていることを意味する。本発明においては、W25が20%未満では、柔軟性がなくなり好ましくない。なお、W25とは、以下のような操作法、装置構成及び測定条件の昇温クロマトグラフィーにより測定して求めた溶出曲線におけるTREFのカラム温度25℃において充填剤に吸着されな

いで溶出する成分の量（重量％）である。

（a）操作法

試料溶液を温度 135℃ に調節した TREF カラムに導入し、次いで降温速度 5℃/時間にて徐々に 0℃ まで降温し、30 分間ホールドし、試料を充填剤表面に結晶化させる。その後、昇温速度 4.0℃/時間にてカラムを 135℃ まで昇温し、溶出曲線を得る。

（b）装置構成

TREF カラム : GLサイエンス社製 シリカゲルカラム
(4.6 ϕ × 150 mm)
フローセル : GLサイエンス社製 光路長 1 mm KBr セル
送液ポンプ : センシュウ科学社製 SSC-3100 ポンプ
バルブオープン : GLサイエンス社製 MODEL 554 オープン
(高温型)

TREF オープン : GLサイエンス社製
二系列温調器 : 理学工業社製 REX-C100 温調器
検出器 : 液体クロマトグラフィー用赤外検出器
FOXBORO社製 MIRAN 1A CVF
10方バルブ : バルコ社製 電動バルブ
ループ : バルコ社製 500 マイクロリットルループ

（c）測定条件

溶媒 : o-ジクロロベンゼン
試料濃度 : 7.5 g/リットル
注入量 : 500 マイクロリットル
ポンプ流量 : 2.0 ミリリットル/分
検出波数 : 3.41 μ m
カラム充填剤 : クロモソルブ P (30~60 メッシュ)

カラム温度分布 : $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 以内

本発明のプロピレン系重合体は、 25°C のヘキサンに溶出する成分量(H25)が0~80重量%である。好ましくは、0~50重量%、特に好ましくは、0~25重量%である。H25は、べたつき、透明性低下等の原因となるいわゆるべたつき成分の量が多いか少ないかを表す指標であり、この値が高いほどべたつき成分の量が多いことを意味する。H25が80重量%を超えると、べたつき成分の量が多く、ブロッキングの低下や透明性の低下が起こり、食品用途や医療品用途に使えない。

なお、H25とは、プロピレン系重合体の重量(W0)と該重合体を200mLのヘキサン中に、 25°C 、3日間以上静置後、乾燥した後の重量(W1)を測定し、次式により計算して求めた重量減少率である。

$$H25 = [(W0 - W1) / W0] \times 100 (\%)$$

本発明のプロピレン系重合体は、DSC測定において、融点($T_m(^{\circ}\text{C})$)を示さないか、或いは或いは T_m を示す場合は T_m と融解吸熱量 $\Delta H(\text{J}/\text{G})$ が下記の間係を満たす。

$$\Delta H \geq 6 \times (T_m - 140)$$

さらに好ましくは、

$$\Delta H \geq 3 \times (T_m - 120)$$

特に好ましくは、

$$\Delta H \geq 2 \times (T_m - 100)$$

を満たす。

なお、 T_m 及び ΔH は、DSC測定により求める。すなわち、示差走査型熱量計(パーキン・エルマー社製、DSC-7)を用い、試料10mgを窒素雰囲気下 230°C で3分間溶融した後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 0°C まで降温する。さらに、 0°C で3分間保持した後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温させ

ることにより得られた融解吸熱カーブの最大ピークのピークトップが融点： T_m であり、この場合の融解吸熱量が ΔH （J/g）である。

本発明のプロピレン系重合体は、前記の要件を満たすものであれば特に制限はなく、プロピレン単独重合体やプロピレン系共重合体が挙げられる。なかでも、前記した本発明のプロピレン系重合体は、より具体的には、下記の〔a〕プロピレン単独重合体又は〔a'〕プロピレン共重合体により好適に実現される。

〔a〕プロピレン単独重合体

本発明のプロピレン単独重合体は、下記の（１）～（３）を要件とする重合体である。

- （１）メソペンタッド分率（mmmm）が２０～６０モル％であり、
- （２）ラセミペンタッド分率（rrrr）と（１－mmmm）が下記の関係を満たし、かつ、

$$[rrrr / (1 - mmmm)] \leq 0.1$$

- （３）昇温クロマトグラフィーにおける２５℃以下で溶出する成分量（W₂₅）が２０～１００重量％である

本発明のプロピレン単独重合体が、上記の関係を満たすと、得られる成形体等のべたつき成分の量と弾性率の低さと透明性のバランスが優れる。すなわち、弾性率が低く軟質性（柔軟性とも言う）に優れ、べたつき成分が少なく表面特性（例えば、ブリードや他の製品へのべたつき成分の移行が少ない等に代表される）にも優れ、かつ透明性にも優れるという利点がある。

本発明で用いられるメソペンタッド分率（mmmm分率）とは、第一発明において述べたものと同じ内容である。本発明のプロピレン単独重合体のメソペンタッド分率（mmmm）が２０モル％未満では、べたつきの原因となる。６０モル％を超えると弾性率が高くなり好ましくない。

同じくラセミペンタッド分率（ $r r r r$ 分率）とは、ポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位でのラセミ分率である。 $[r r r r / (1 - m m m m)]$ は、上記のペンタッド単位の分率から求められ、プロピレン単独重合体の規則性分布の均一さをあらわす指標である。この値が大きくなると規則性分布が広がり、既存触媒系を用いて製造される従来のポリプロピレンのように高規則性PPとAPPの混合物となり、べたつきが増し、透明性が低下することを意味する。本発明のプロピレン単独重合体の $[r r r r / (1 - m m m m)]$ が0.1を超えるとべたつきの原因となる。なお、 ^{13}C -NMRスペクトルの測定についても、第一発明において述べたものと同じ内容である。

また、プロピレン単独重合体に関するW25の意味及び測定方法については、前記のプロピレン系重合体[1]におけるものと同じである。本発明におけるプロピレン単独重合体のW25が20%未満では、柔軟性がなくなる。

本発明のプロピレン単独重合体が、前記の要件の中で下記の

(4) メソペンタッド分率（ $m m m m$ ）が30～50%であり、

(5) ラセミペンタッド分率（ $r r r r$ ）と（ $1 - m m m m$ ）が下記の関係を満たし、

$$[r r r r / (1 - m m m m)] \leq 0.08$$

かつ、

(6) 昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出する成分量（W25）が30～100重量%である。

ことを満たすとさらに好ましく、

(7) ラセミペンタッド分率（ $r r r r$ ）と（ $1 - m m m m$ ）が下記の関係を満たし、

$$[r r r r / (1 - m m m m)] \leq 0.06$$

かつ、

(8) 昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出する成分量(W25)が50～100重量%である

ことを満たすと特に好ましい。

本発明のプロピレン単独重合体は、上記の要件の他にゲルパーミエーション(GPC)法により測定した分子量分布(M_w/M_n)が4以下及び/又はテトラリン溶媒中135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5～15.0デシリットル/gが好ましく、 M_w/M_n が3.5以下及び/又 $[\eta]$ が1.0～5.0デシリットル/gがさらに好ましく、 M_w/M_n が3以下及び/又 $[\eta]$ が1.0～3.0デシリットル/gが特に好ましい。分子量分布(M_w/M_n)が4を超えると、べたつきが発生したり、極限粘度 $[\eta]$ が0.5デシリットル/g未満では、べたつきが発生することがある。また15.0デシリットル/gを超えると、流動性が低下するため成形性が不良となることがある。

なお、上記 M_w/M_n についても、第一発明において述べたものと同じ内容である。

さらに、本発明のプロピレン単独重合体は、上記の要件の他に、DSC測定による融解吸熱量 ΔH が20 J/g以下であると柔軟性が優れ好ましい。 ΔH は、軟質であるかないかを表す指標でこの値が大きくなると弾性率が高く、軟質性が低下していることを意味する。なお、 ΔH は前記の方法により求める。

さらに、本発明におけるプロピレン単独重合体は、融点(T_m)及び結晶化温度(T_c)があってもなくてもよいが、軟質性の点からないこと或いは低い値、特に T_m については100℃以下であることが好ましい。なお、 T_m 及び T_c は、DSC測定により求める。すなわち、示差走査型熱量計(パーキン・エルマー社製、DSC-7)を用い、試料1

0 mg を窒素雰囲気下 230℃ で 3 分間溶融した後、10℃/分で 0℃ まで降温する。このときに得られた結晶化発熱カーブの最大ピークのピークトップが結晶化温度： T_c である。さらに、0℃ で 3 分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最大ピークのピークトップが融点： T_m である。

ところで、一般にプロピレンの重合時においては、プロピレンモノマーのメチレン側の炭素原子が触媒の活性点と結合し、順次同じようにプロピレンモノマーが配位して重合してゆくいわゆる 1, 2 挿入の重合が通常行われるが、まれに 2, 1 挿入又は 1, 3 挿入すること（異常挿入とも言う）がある。本発明の単独重合体は、この 2, 1 挿入又は 1, 3 挿入が少ないと好ましい。また、これらの挿入の割合が、下記の関係式

(1)

$$[(m-2, 1) + (r-2, 1) + (1, 3)] \leq 5.0 (\%) \cdots (1)$$

[式中、 $(m-2, 1)$ は ^{13}C -NMR で測定したメソ-2, 1 挿入含有率 (%)、 $(r-2, 1)$ は ^{13}C -NMR で測定したラセミ-2, 1 挿入含有率 (%)、 $(1, 3)$ は ^{13}C -NMR で測定した 1, 3 挿入含有率 (%) を示す。] を満足するするものが好ましく、さらに関係式 (2)

$$[(m-2, 1) + (r-2, 1) + (1, 3)] \leq 1.0 (\%) \cdots (2)$$

を満足するするものがより好ましい。特に関係式 (3)

$$[(m-2, 1) + (r-2, 1) + (1, 3)] \leq 0.1 (\%) \cdots (3)$$

を満足するするものが最も好ましい。この関係式 (1) を満足しないと、予想以上に結晶性が低下し、べたつきの原因となる場合がある。

なお、 $(m-2, 1)$ 、 $(r-2, 1)$ 及び $(1, 3)$ は、第一発明において述べたものと同じ内容である。

さらに、本発明のプロピレン単独重合体は ^{13}C -NMRスペクトルの測定において、2, 1挿入に由来する分子鎖末端（n-プチル基）帰属するピークが実質的に観測されないものがより好ましい。この2, 1挿入に由来する分子鎖末端に関しては、Junglingらの報告（J. Polym. Sci. : Part A: Polym. Chem., 33, p1305（1995））に基づいて ^{13}C -NMRスペクトルのピークの帰属を決定し、各ピークの積分強度から各挿入含有率を算出する。

また、本発明におけるプロピレン単独重合体は、上記の要件に加えてさらに、弾性率の指標である沸騰ジエチルエーテル抽出量が5重量%以上であることが好ましい。なお、沸騰ジエチルエーテル抽出量の測定は、ソックスレー抽出器を用い、以下の条件で測定する。

抽出試料：1～2 g

試料形状：パウダー状

（ペレット化したものは粉碎し、パウダー化して用いる）

抽出溶媒：ジエチルエーテル

抽出時間：10時間

抽出回数：180回以上

抽出量の算出方法：以下の式により算出する。

$$[\text{ジエチルエーテルへの抽出量 (g)} / \text{仕込みパウダー重量 (g)}] \times 100$$

また、本発明におけるプロピレン単独重合体は、上記に加えてさらに、引張弾性率が100MPa以下であることが好ましく、より好ましくは70MPa以下である。

[a'] プロピレン系共重合体

本発明のプロピレン系共重合体は、下記の（1）～（2）を要件とす

るプロピレンとエチレン及び／又は炭素数4～20の α -オレフィンの共重合体である。

(1) ^{13}C -NMR測定による立体規則性指標 (P) が55～90モル%であり、かつ

(2) 昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出する成分量 (W₂₅) が20～100重量%である

本発明のプロピレン系共重合体が、前記の関係を満たすと、得られる成形体のべたつき成分の量と弾性率の低さと透明性のバランスが優れる。すなわち、弾性率が低く軟質性（柔軟性とも言う）に優れ、べたつき成分が少なく表面特性（例えば、ブリードや他の製品へのべたつき成分の移行が少ない等に代表される）にも優れ、かつ透明性にも優れるという特徴がある。本発明における立体規則性指標 (P) は、前記の日本電子社製のJNM-EX400型NMR装置を用い、 ^{13}C -NMRスペクトルを第一発明と同様に測定し、プロピレン連鎖のメソトライアド (mm) 分率を測定して求めた値である。この値が大きいほど、立体規則性が高いことを意味する。本発明のプロピレン系共重合体としては、立体規則性指標 (P) が65～80モル%であるとさらに好ましい。立体規則性指標 (P) が55モル%未満では、弾性率が低下しすぎるため成形性が不良となる。また90モル%を超えると硬質となり軟質でなくなる。また、W₂₅が30～100重量%であるとさらに好ましく、50～100重量%であると特に好ましい。W₂₅が20%未満では、柔軟性がなくなる。なお、W₂₅の意味及び測定方法は、前記と同じである。

さらに、本発明のプロピレン系共重合体は、上記の要件の他にゲルパーミエーション (GPC) 法により測定した分子量分布 (M_w/M_n) が4以下及び／又はテトラリン溶媒中135℃にて測定した極限粘度

$[\eta]$ が 0.5～15.0 デシリットル/g が好ましく、 M_w/M_n が 3.5 以下及び/又 $[\eta]$ が 1.0～5.0 デシリットル/g がさらに好ましく、 M_w/M_n が 3 以下及び/又 $[\eta]$ が 1.0～3.0 デシリットル/g が特に好ましい。分子量分布 (M_w/M_n) が 4 を超えると、べたつきが発生することがある。極限粘度 $[\eta]$ が 0.5 デシリットル/g 未満では、べたつきが発生したり、また 15.0 デシリットル/g を超えると、流動性が低下するため成形性が不良となることがある。なお、上記 M_w/M_n の測定方法は前記と同様である。

さらに、本発明のプロピレン系共重合体は、上記の要件の他に、DSC 測定による融解吸熱量 ΔH が 20 J/g r. 以下であると柔軟性が優れ好ましい。さらに、融点 (T_m) 及び結晶化温度 (T_c) があってもなくてもよいが、軟質性の点からないこと或いは低い値、特に T_m については 100℃ 以下であることが好ましい。なお、 ΔH 、 T_m 及び T_c の測定方法は前記と同じである。

本発明のプロピレン系共重合体は、上記の要件に加えてさらに、弾性率の指標である沸騰ジエチルエーテル抽出量が 5 重量% 以上であることが好ましい。なお、沸騰ジエチルエーテル抽出量の測定は、前記と同じである。

また、引張弾性率が 100 MPa 以下であることが好ましく、より好ましくは 70 MPa 以下である。

本発明におけるプロピレン系共重合体に関し、炭素数 4～20 の α -オレフィンとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられ、本発明においては、これらのうち一種又は二種以上を用いることができる。

さらに、本発明のプロピレン系共重合体は、ランダム共重合体であるものが好ましい。また、プロピレンから得られる構造単位は90モル%以上であることが好ましく、より好ましくは95モル%以上である。

[プロピレン単独重合体(a)及びプロピレン系共重合体(a')の製造方法]

本発明におけるプロピレン単独重合体(a)及びプロピレン系共重合体(a')の製造方法としては、メタロセン触媒と呼ばれる触媒系を用いてプロピレンを単独重合する方法又はプロピレンとエチレン及び／又は炭素数4～20の α -オレフィンを共重合する方法が挙げられる。メタロセン系触媒としては、特開昭58-19309号公報、特開昭61-130314号公報、特開平3-163088号公報、特開平4-300887号公報、特開平4-211694号公報、特表平1-502036号公報等に記載されるようなシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基等を1又は2個配位子とする遷移金属化合物、及び該配位子が幾何学的に制御された遷移金属化合物と助触媒を組み合わせて得られる触媒が挙げられる。

本発明においては、メタロセン触媒のなかでも、配位子が架橋基を介して架橋構造を形成している遷移金属化合物からなる場合が好ましく、なかでも、2個の架橋基を介して架橋構造を形成している遷移金属化合物と助触媒を組み合わせて得られるメタロセン触媒を用いてプロピレンを単独重合する方法又はプロピレンとエチレン及び／又は炭素数4～20の α -オレフィンを共重合する方法がさらに好ましい。

具体的に例示すれば、触媒は以下の成分からなる。

- (A) 遷移金属化合物
- (B) (B-1) 成分としては、上記(A)成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物であり、(B-2) 成分とし

ては、アルミノキサンである。

さらには、上記（Ａ）成分及び（Ｂ）成分に加えて、（Ｃ）成分として有機アルミニウム化合物を用いることができる。

ここで、（Ａ）成分、（Ｂ）成分及び（Ｃ）成分については、第一発明において述べたものと同じ内容であり、（Ｂ）成分及び（Ｃ）成分については、それぞれ１種又は２種以上を組み合わせ用いてもよい。また、各成分の使用割合についても第一発明において述べたものと同じ内容である。

本発明の製造方法においては、上述した（Ａ）成分、（Ｂ）成分及び（Ｃ）成分を用いて予備接触を行なう事もできる。予備接触は、（Ａ）成分に、例えば、（Ｂ）成分を接触させる事により行なう事ができ、第一発明において述べたものと同じ内容である。

本発明においては、触媒成分の少なくとも一種を適当な担体に担持して用いることができる。本発明において用いられる担体についても第一発明において述べたものと同じ内容である。触媒成分の少なくとも一種を前記担体に担持させる方法についても、第一発明において述べたものと同じ内容である。

本発明においては、前記（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）を接触させる際に、弾性波を照射させて触媒を調製してもよい。弾性波としては、通常音波、特に好ましくは超音波が挙げられる。具体的には、周波数が１～１０００ｋＨｚの超音波、好ましくは１０～５００ｋＨｚの超音波が挙げられる。

このようにして得られた触媒は、いったん溶媒留去を行って固体として取り出してから重合に用いてもよいし、そのまま重合に用いてもよい。

また、本発明においては、第一発明において述べたのと同様に、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の少なくとも一方の担体への担持操作を重合系内で

行うことにより触媒を生成させることができる。

本発明においては、(B-1)成分と担体との使用割合、(B-2)成分と担体との使用割合、(A)成分と担体との使用割合についても、第一発明において述べたものと同じ内容である。

このようにして調製された本発明の重合用触媒の平均粒径は、通常200 μ m、好ましくは100 μ m、特に好ましくは20 μ mであり、比表面積は、通常20 \sim 1000 m^2/g 、好ましくは50 \sim 500 m^2/g である。また、本発明の触媒において、担体100g中の遷移金属量は、通常0.05 \sim 10g、特に0.1 \sim 2gであることが好ましい。遷移金属量が上記範囲外であると、活性が低くなることがある。

このように担体に担持することによって工業的に有利な高い嵩密度と優れた粒径分布を有する重合体を得ることができる。

本発明で用いるプロピレン系重合体は、上述した重合用触媒を用いて、プロピレンを単独重合、またはプロピレン並びにエチレン及び／又は炭素数4 \sim 20の α -オレフィンとを共重合させることにより製造される。

この場合、重合方法は特に制限されず、スラリー重合法、気相重合法、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法などのいずれの方法を用いてもよいが、スラリー重合法、気相重合法が特に好ましい。

重合条件については、重合温度は通常 $-100\sim 250^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-50\sim 200^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $0\sim 130^\circ\text{C}$ である。また、反応原料に対する触媒の使用割合は、原料モノマー／上記(A)成分(モル比)が好ましくは $1\sim 10^8$ 、特に $100\sim 10^5$ となることが好ましい。さらに、重合時間は通常5分 \sim 10時間、反応圧力は好ましくは常圧 $\sim 200\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 、特に好ましくは常圧 $\sim 100\text{kg}/\text{cm}^2$

Gである。

重合体の分子量の調節方法についても、第一発明において述べたものと同じ内容である。

重合溶媒を用いる場合、溶媒種についても、第一発明において述べたものと同じ内容である。

重合に際しては、前記重合用触媒を用いて予備重合を行うことができる。予備重合についても、第一発明において述べたものと同じ内容である。

〔3〕プロピレン系樹脂組成物

本発明のプロピレン系樹脂組成物は、前記プロピレン系重合体〔1〕、前記プロピレン単独重合体〔a〕又は前記プロピレン系共重合体〔a'〕に造核剤を添加してなる樹脂組成物である。一般に、プロピレン系重合体の結晶化は、結晶核生成過程と結晶成長過程の2過程からなり、結晶核生成過程では、結晶化温度との温度差や分子鎖の配向等の状態がその結晶核生成速度に影響を与えている。特に分子鎖の吸着等を経て分子鎖配向を助長する効果のある物質が存在すると結晶核生成速度は著しく増大することが知られている。本発明における造核剤としては、結晶核生成過程の進行速度を向上させる効果があるものであればよい。結晶核生成過程の進行速度を向上させる効果があるものとしては、重合体の分子鎖の吸着過程を経て分子鎖配向を助長する効果のある物質が挙げられる。

本発明における造核剤についても、第一発明において述べたものと同じ内容であり、造核剤は、一種類を用いてもよく、二種類以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明のプロピレン系樹脂組成物としては、第一発明において述べた有機リン酸金属塩及び／又はタルク等の無機微粒子を用いることが臭い

の発生が少なく好ましい。このプロピレン系樹脂組成物は食品向けの用途に好適である。

さらに、本発明のプロピレン系樹脂組成物としては、造核剤として前記のタルク等の無機微粒子を用いると、フィルムに成形した場合、スリップ性にも優れ、印刷特性などの特性が向上するので好ましい。さらには、造核剤として前記のジベンジリデンソルビトール又はその誘導体を用いると、透明性に優れるので好ましい。さらには、造核剤として前記のアミド化合物を用いると、剛性に優れるので好ましい。

本発明のプロピレン系樹脂組成物は、プロピレン系重合体〔1〕、前記プロピレン単独重合体〔a〕又は前記プロピレン系共重合体〔a'〕と造核剤、及び所望に応じて用いられる各種添加剤とをヘンシェルミキサー等を用いてドライブレンドしたものであってもよい。または、単軸又は2軸押出機、バンバリーミキサー等を用いて、熔融混練したものであってもよい。或いは、造核剤として高融点ポリマーを用いる場合は、プロピレン系重合体製造時に、リアクター内で高融点ポリマーを同時又は逐次的に添加して製造したものであってもよい。所望に応じて用いられる各種添加剤としては、酸化防止剤、中和剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、又は帯電防止剤等が挙げられる。

本発明における造核剤の添加量は通常、プロピレン系重合体〔1〕、前記プロピレン単独重合体〔a〕又は前記プロピレン系共重合体〔a'〕に対して10ppm以上であり、好ましくは10～10000ppmの範囲であり、より好ましくは10～5000ppmの範囲であり、さらに好ましくは10～2500ppmである。10ppm未満では成形性の改善がみられず、一方、10000ppmを超える量を添加しても好ましい効果が増大しないことがある。

〔4〕成形体

本発明の成形体は、前記のプロピレン系重合体〔1〕、前記プロピレン単独重合体〔a〕、前記プロピレン系共重合体〔a'〕又は前記プロピレン系樹脂組成物〔3〕を成形して得られる成形体である。本発明の成形体は、軟質性（柔軟性とも言う）があり、弾性回復率（引っ張っても元に戻る性質）が高く、軟質性がある即ち弾性率が低いわりにはべたつきが少なくかつ透明性に優れているという特徴がある。

本発明の成形体としては、フィルム、シート、容器、自動車内装材、架電製品のハウジング材等が挙げられる。フィルムとしては、食品包装用フィルムや農業用フィルム（ビニールハウスの例）等が挙げられる。容器としては、透明性に優れているので、透明ケース、透明ボックス、化粧箱等が挙げられる。

成形体の成形方法としては、射出成形法、圧縮成形法、射出圧縮成形法、ガスアシスト射出成形法、押し出し成形法、ブロー成形法等が挙げられる。

成形条件については、樹脂が熔融流動する温度条件であれば特に制限はなく、通常、樹脂温度50℃～300℃、金型温度60℃以下で行うことができる。

本発明の成形体として、フィルムを製膜する場合は、一般的な圧縮成形法、押し出し成形法、ブロー成形法、キャスト成形法等により行うことができる。また、フィルムは延伸してもよくしなくともよい。延伸する場合は、2軸延伸が好ましい。2軸延伸の条件としては、下記のような条件が挙げられる。

①シート成形時の成形条件

樹脂温度50～200℃、チルロール温度50℃以下

②縦延伸条件

延伸倍率3～7倍、延伸温度50～100℃

③横延伸条件

延伸倍率6～12倍、延伸温度50～100℃

また、フィルムは必要に応じてその表面を処理し、表面エネルギーを大きくしたり、表面を極性にしたりしてもよい。例えば処理方法としては、コロナ放電処理、クロム酸処理、火炎処理、熱風処理、オゾンや紫外線照射処理等が挙げられる。表面の凹凸化方法としては、例えば、サンドブラスト法、溶剤処理法等が挙げられる。

フィルムには、常用される酸化防止剤、中和剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、又は帯電防止剤等を必要に応じて配合することができる。

更に、タルク等の無機微粒子を含むフィルムは、スリップ性にも優れるため、

製袋、印刷等の二次加工性が向上し、各種自動充填包装ラミネート等の高速製造装置でのあらゆる汎用包装フィルムに好適である。

造核剤として前記のジベンジリデンソルビトール又はその誘導体を含むプロピレン系樹脂組成物を成形してなるフィルムは、特に透明性に優れディスプレイ効果が大きいいため、玩具、文具等の包装に好適である。

造核剤として前記のアミド化合物を含むプロピレン系樹脂組成物を成形してなるフィルムは、特に剛性に優れ、高速製袋における巻き皺等の問題が起こりにくいため、高速製袋機でのあらゆる汎用包装フィルムとして好適である。

[5] プロピレン系樹脂改質剤

本発明のプロピレン系樹脂改質剤は、前記のプロピレン系重合体[1]、前記プロピレン単独重合体[a]又は前記プロピレン系共重合体[a']からなる樹脂改質剤である。本発明のプロピレン系樹脂改質剤は、軟質性があり、べとつきが少なくポリレフィン樹脂との相溶性に優れた成形

体を与えることができるという特徴がある。すなわち、本発明のプロピレン系樹脂改質剤は、前記したようにプロピレン単独重合体、プロピレン系重合体が特定のものであり、特にポリプロピレン連鎖部分に結晶性の部分が若干存在するので、従来の改質剤である軟質ポリオレフィン樹脂に比較してべとつきが少ない。さらに、本発明のプロピレン系樹脂改質剤はポリオレフィン系樹脂、特にポリプロピレン系樹脂との相溶性に優れる。その結果、従来の改質剤であるエチレン系ゴム等を用いる場合に比べ、表面特性（べとつき等）の低下が少なく、透明性が高い。以上のような特徴があり、本発明のプロピレン系樹脂改質剤は、柔軟性、透明性の物性改良剤として好適に使用することができる。

〔III〕 第三発明

次に第三発明であるプロピレン系重合体〔1〕、その製造方法〔2〕及び成形体〔3〕について詳しく説明する。

〔1〕 プロピレン系重合体

本発明のプロピレン系重合体は、下記の（1）～（3）を要件とするプロピレン系重合体である。

（1） 25℃のヘキサンに溶出する成分量（H25）が0～80重量%であり、

（2） DSC測定において、融点（ T_m （℃））を示さないか、或いは T_m を示す場合は T_m と融解吸熱量 ΔH （J/g r.）が下記の間係を満たし、

$$\Delta H \geq 6 \times (T_m - 140)$$

かつ

（3） ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）法により測定した分子量分布（ M_w/M_n ）が2.5～14.0であり、デカリン溶媒

中 135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.5～15.0 デシリットル／g である。

本発明のプロピレン系重合体は、上記の関係を満たすことにより、熔融流動性に優れ、べたつきが少なく、軟質性及び透明性に優れた成形体を得られる。

次に、上記の要件について説明する。

本発明のプロピレン系重合体は、25℃のヘキサンに溶出する成分量 (H25) が 0～80 重量%である。好ましくは、0～50 重量%、特に好ましくは、0～25 重量%である。H25 は、べたつき、透明性低下等の原因となるいわゆるべたつき成分の量が多いか少ないかを表す指標であり、この値が高いほどべたつき成分の量が多いことを意味する。H25 が 85 重量%を超えると、べたつき成分の量が多く、ブロッキングの低下や透明性の低下が起こる。

なお、H25 については、第二発明において述べたものと同じ内容である。さらに、本発明のプロピレン系重合体は、DSC 測定において、融点 (T_m (℃)) を示さないか、或いは T_m を示す場合は T_m と融解吸熱量 ΔH (J/g r.) が下記の関係を満たす。

$$\Delta H \geq 6 \times (T_m - 140)$$

さらに好ましくは、

$$\Delta H \geq 3 \times (T_m - 120)$$

特に好ましくは、

$$\Delta H \geq 2 \times (T_m - 100)$$

を満たす。

なお、 T_m 及び ΔH についても、第二発明において述べたものと同じ内容である。

さらに、本発明のプロピレン系重合体は、ゲルパーミエーションクロ

マトグラフ (GPC) 法により測定した分子量分布 (M_w/M_n) が 2.5 ~ 14.0 であり、デカリン溶媒中 135℃ にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.5 ~ 15.0 デシリットル/g である。好ましくは、 M_w/M_n が 3.0 ~ 12.0 であり、 $[\eta]$ が 1.0 ~ 5.0 デシリットル/g、特に好ましくは、4.0 ~ 10.0 であり、 $[\eta]$ が 1.0 ~ 3.0 デシリットル/g である。分子量分布 (M_w/M_n) が 2.5 未満では成形性が低下し、14.0 を超えると、べたつきが発生する。極限粘度 $[\eta]$ が 0.5 デシリットル/g 未満では、べたつきが発生する。また 15.0 デシリットル/g を超えると、流動性が低下するため成形性が不良となる。なお GPC の測定については、第一発明と同様である。

さらに、本発明におけるプロピレン系重合体は、上記の要件以外に、溶融粘弾性の周波数分散測定による周波数 ω が 100 rad/sec の時の複素粘性率の大きさ (η^*) (Pa·s) と極限粘度 $[\eta]$ (デシリットル/g) が以下の関係を満たすと溶融流動性が向上し好ましい。

$$\eta^* < 159\eta + 743$$

さらに好ましくは、

$$\eta^* < 159\eta + 600$$

特に好ましくは、

$$\eta^* < 159\eta + 500$$

の関係を満たす。

(η^*) (Pa·s) は、レオメトリクス社 (製) の回転型レオメーター (ARES) においてパラレルプレート (直径 25 mm, ギャップ 1 mm) を用い、温度 230℃、初期ひずみ 20% 以下の条件にて溶融粘弾性の周波数分散測定を行い求める。 (η^*) は、成形加工時の溶融樹脂

の流動性を表す指標であり、この値が小さいほど流動性が高く、成形加工性が優れている。

本発明のプロピレン系重合体としては、前記の要件を満たすものであれば特に制限はなく、プロピレン単独重合体やプロピレン系共重合体が挙げられる。なかでも、前記した本発明のプロピレン系重合体は、より具体的には、下記のプロピレン単独重合体〔a〕又はプロピレン系共重合体〔a'〕により好適に実現される。

〔a〕プロピレン単独重合体

本発明のプロピレン単独重合体は、下記の（１）～（３）を要件とする重合体である。

（１）メソペンタッド分率（mmmm）が２０～８５モル％であり、

（２）ラセミペンタッド分率（rrrr）と（１－mmmm）が下記の関係を満たし、かつ、

$$[rrrr / (1 - mmmm)] \leq 0.1$$

（３）ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）法により測定した分子量分布（ M_w/M_n ）が２．５～１４．０であり、テトラリン溶媒中１３５℃にて測定した極限粘度〔 η 〕が０．５～１５．０デシリットル／ｇである。

本発明のプロピレン単独重合体が、上記の関係を満たすと、熔融流動性に優れ、べたつきが少なく、軟質性及び透明性に優れた成形体を得られる。

本発明におけるメソペンダッド分率（mmmm分率）及びラセミペンダッド分率（rrrr分率）とは、第一発明において述べたものと同じ内容である。本発明のプロピレン単独重合体は、メソペンダッド分率（mmmm分率）が３０～７０％が好ましく、３５～６０％が特に好ましい。本発明のプロピレン単独重合体のメソペンタッド分率（mmmm）が２

0モル%未満では、べたつきの原因となる。85モル%を超えると弾性率が高くなり好ましくない。本発明のプロピレン単独重合体は $[rrr / (1 - mmm)] \leq 0.08$ が好ましく、 $[rrrr / (1 - mmm)] \leq 0.06$ が特に好ましい。 $[rrrr / (1 - mmm)]$ が0.1を超えるとべたつきの原因となる。

さらに、本発明のプロピレン単独重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) 法により測定した分子量分布 (M_w/M_n) が2.5~14.0であり、デカリン溶媒中135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5~15.0デシリットル/gである。好ましくは、 M_w/M_n が3.0~12.0であり、 $[\eta]$ が1.0~5.0デシリットル/g、特に好ましくは、4.0~10.0であり、 $[\eta]$ が1.0~3.0デシリットル/gである。分子量分布 (M_w/M_n) が2.5未満では成形性が低下し、14.0を超えると、べたつきが発生する。極限粘度 $[\eta]$ が0.5デシリットル/g未満では、べたつきが発生する。また15.0デシリットル/gを超えると、流動性が低下するため成形性が不良となる。

さらに、本発明におけるプロピレン単独重合体は、上記の要件以外に、溶融粘弾性の周波数分散測定による周波数 ω が100 rad/secの時の複素粘性率の大きさ (η^*) (Pa·s) と極限粘度 $[\eta]$ (デシリットル/g) が以下の関係を満たすと溶融流動性が向上し好ましい。

$$\eta^* < 159\eta + 743$$

さらに好ましくは、

$$\eta^* < 159\eta + 600$$

特に好ましくは、

$$\eta^* < 159\eta + 500$$

の関係を満たす。

(η^*) ($\text{Pa} \cdot \text{s}$) に関しては、前記のとおりである。

さらに、本発明におけるプロピレン単独重合体は、昇温クロマトグラフィーにおける 25°C 以下で溶出するプロピレン系重合体の成分量 (W_{25}) が $20 \sim 100$ 重量%であると好ましい。特に好ましくは、 $30 \sim 100$ 重量%、最も好ましくは、 $50 \sim 100$ 重量%である。 W_{25} は、プロピレン系重合体が軟質であるか否かを表す指標である。この値が大きくなると弾性率の高い成分が多くなったり、及び／又は立体規則性分布の不均一さが広がっていることを意味する。本発明においては、 W_{25} が 20% 未満では、柔軟性がなくなることがある。なお、 W_{25} は実施例において述べる操作法、装置構成及び測定条件の昇温クロマトグラフィーにより測定して求めた溶出曲線におけるTREFのカラム温度 25°C において充填剤に吸着されないで溶出する成分の量 (重量%) である。本発明においては W_{25} が 20% 未満では、柔軟性がなくなることがある。

さらに、本発明のプロピレン単独重合体は、DSC測定による融解吸熱量 ΔH が 20 J/g 以下であると柔軟性が優れ好ましい。 ΔH は、軟質であるかないかを表す指標でこの値が大きくなると弾性率が高く、軟質性が低下していることを意味する。なお、 ΔH は前記の方法により求める。

さらに、本発明におけるプロピレン単独重合体は、融点 (T_m) 及び結晶化温度 (T_c) があってもなくてもよいが、軟質性の点からないこと或いは低い値、特に T_m については 100°C 以下であることが好ましい。なお、 T_m 及び T_c は、DSC測定により求め、第二発明において述べたものと同じ内容である。

ところで、一般にプロピレンの重合時においては、プロピレンモノマ

一のメチレン側の炭素原子が触媒の活性点と結合し、順次同じようにプロピレンモノマーが配位して重合してゆくいわゆる 1, 2 挿入の重合が通常行われるが、まれに 2, 1 挿入又は 1, 3 挿入すること（異常挿入とも言う）がある。本発明の単独重合体は、この 2, 1 挿入又は 1, 3 挿入が少ないと好ましい。また、これらの挿入の割合が、下記の関係式

(1)

$$[(m-2, 1) + (r-2, 1) + (1, 3)] \leq 5.0 (\%) \cdots (1)$$

[式中、(m-2, 1) は ^{13}C -NMR で測定したメソ-2, 1 挿入含有率 (%), (r-2, 1) は ^{13}C -NMR で測定したラセミ-2, 1 挿入含有率 (%), (1, 3) は ^{13}C -NMR で測定した 1, 3 挿入含有率 (%) を示す。] を満足するものが好ましく、さらに関係式 (2)

$$[(m-2, 1) + (r-2, 1) + (1, 3)] \leq 1.0 (\%) \cdots (2)$$

を満足するものがより好ましい。特に関係式 (3)

$$[(m-2, 1) + (r-2, 1) + (1, 3)] \leq 0.1 (\%) \cdots (3)$$

を満足するものが最も好ましい。この関係式 (1) を満足しないと、予想以上に結晶性が低下し、べたつきの原因となる場合がある。

なお、(m-2, 1)、(r-2, 1) 及び (1, 3) は、第一発明において述べたものと同じ内容である。

さらに、本発明のプロピレン単独重合体は ^{13}C -NMR スペクトルの測定において、2, 1 挿入に由来する分子鎖末端 (n-ブチル基) 帰属するピークが実質的に観測されないものがより好ましい。この 2, 1 挿入に由来する分子鎖末端に関しては、Jungling らの報告 (J. Polym. Sci. : Part A: Polym. Chem., 33, p1305 (1995)) に基づいて ^{13}C -NMR スペクトルのピークの帰属を決定し、各ピークの

積分強度から各挿入含有率を算出する。

また、本発明におけるプロピレン単独重合体は、上記の要件に加えてさらに、弾性率の指標である沸騰ジエチルエーテル抽出量が5重量%以上であることが好ましい。沸騰ジエチルエーテル抽出量の測定については、第二発明において述べたものと同じ内容である。

また、本発明におけるプロピレン単独重合体は、上記に加えてさらに、引張弾性率が100MPa以下であることが好ましく、より好ましくは70MPa以下である。

[a'] プロピレン系共重合体

本発明のプロピレン系共重合体は、下記の(1)～(2)を要件とするプロピレンとエチレン及び／又は炭素数4～20の α -オレフィンの共重合体である。

(1) ^{13}C -NMR測定による立体規則性指標(P)が55～90モル%であり(2)ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)法により測定した分子量分布(M_w/M_n)が2.5～14.0であり、テトラリン溶媒中135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5～15.0デシリットル/gである。

本発明のプロピレン系共重合体が、前記の関係を満たすと、熔融流動性に優れ、べたつきが少なく、軟質性及び透明性に優れた成形体を得られる。

本発明における立体規則性指標(P)は、 ^{13}C -NMRスペクトルによりプロピレン連鎖のメソトライアド(mm)分率を測定して求めた値であり、この値が大きいほど、立体規則性が高いことを意味する。本発明のプロピレン系共重合体としては、立体規則性指標(P)が65～80モル%であるとさらに好ましい。立体規則性指標(P)が55モ

ル%未満では、弾性率が低下しすぎるため成形性が不良となる。また 90 モル%を超えると軟質でなくなる。

なお、 ^{13}C -NMR スペクトルについては、第一発明のところで述べたのと同様の方法で測定したものである。

さらに、本発明のプロピレン系共重合体は、実施例において述べるゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) 法により測定した分子量分布 (M_w/M_n) が 2.5~14.0 であり、デカリン溶媒中 135℃ にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.5~15.0 デシリットル/g である。好ましくは、 M_w/M_n が 3.0~12.0 であり、 $[\eta]$ が 1.0~5.0 デシリットル/g、特に好ましくは、4.0~10.0 であり、 $[\eta]$ が 1.0~3.0 デシリットル/g である。分子量分布 (M_w/M_n) が 2.5 未満では成形性が低下し、14.0 を超えると、べたつきが発生する。極限粘度 $[\eta]$ が 0.5 デシリットル/g 未満では、べたつきが発生する。また 15.0 デシリットル/g を超えると、流動性が低下するため成形性が不良となる。なお、GPC の測定については、第一発明に記載の方法によった。

さらに、本発明におけるプロピレン系共重合体は、上記の要件以外に、溶融粘弾性の周波数分散測定による周波数 ω が 100 rad/sec の時の複素粘性率の大きさ (η^*) (Pa·s) と極限粘度 $[\eta]$ (デシリットル/g) が以下の関係を満たすと溶融流動性が向上し好ましい。

$$\eta^* < 159\eta + 743$$

さらに好ましくは、

$$\eta^* < 159\eta + 600$$

特に好ましくは、

$$\eta^* < 159\eta + 500$$

の関係を満たす。

(η^*) (Pa · s) に関しては、前記のとおりである。

さらに、本発明におけるプロピレン系共重合体は、昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出するプロピレン系重合体の成分量(W25)が20～100重量%であると好ましい。特に好ましくは、30～100重量%、最も好ましくは、50～100重量%である。W25が20%未満では、柔軟性がなくなることがある。なお、W25の意味及び測定方法は、前記と同じである。

さらに、本発明のプロピレン系共重合体は、DSC測定による融解吸熱量 ΔH が20 J/g以下であると柔軟性が優れ好ましい。さらに、融点(T_m)及び結晶化温度(T_c)があってもなくてもよいが、軟質性の点からないこと或いは低い値、特に T_m については100℃以下であることが好ましい。なお、 ΔH 、 T_m 及び T_c の測定方法は前記と同じである。

本発明のプロピレン系共重合体は、上記の要件に加えてさらに、弾性率の指標である沸騰ジエチルエーテル抽出量が5重量%以上であることが好ましい。

また、引張弾性率が100MPa以下であることが好ましく、より好ましくは70MPa以下である。

本発明におけるプロピレン系共重合体に関し、炭素数4～20の α -オレフィンとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられ、本発明においては、これらのうち一種又は二種以上を用いることができる。

さらに、本発明のプロピレン系共重合体は、ランダム共重合体である

ものが好ましい。また、プロピレンから得られる構造単位は90モル%以上であることが好ましく、より好ましくは95モル%以上である。

〔2〕プロピレン単独重合体〔a〕及びプロピレン系共重合体〔a'〕の製造方法]

本発明のプロピレン単独重合体〔a〕及びプロピレン系共重合体〔a'〕の製造方法としては、メタロセン触媒と呼ばれる触媒系の存在下、プロピレンを単独重合、又はプロピレンとエチレン及び／又は炭素数4～20の α -オレフィンを共重合させる工程を少なくとも有する多段重合工程によりプロピレンを単独重合、又は共重合させる方法が挙げられる。メタロセン系触媒としては、第二発明において述べたものと同じ内容である。本発明においては、メタロセン触媒のなかでも、配位子が架橋基を介して架橋構造を形成している遷移金属化合物からなる場合が好ましく、なかでも、2個の架橋基を介して架橋構造を形成している遷移金属化合物と助触媒を組み合わせ得られるメタロセン触媒の存在下、プロピレンを単独重合、又はプロピレンとエチレン及び／又は炭素数4～20の α -オレフィンを共重合させる工程を少なくとも有する多段重合工程により重合させる方法がさらに好ましい。

具体的に例示すれば、触媒は以下の成分からなる。

(A) 遷移金属化合物

(B) (B-1) 成分としては、上記(A)成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物であり、(B-2)成分としては、アルミノキサンである。

さらには、上記(A)成分及び(B)成分に加えて、(C)成分として有機アルミニウム化合物を用いることができる。

ここで、(A)成分、(B)成分及び(C)成分については、第一発明において述べたものと同じ内容であり、(B)成分及び(C)成分に

については、それぞれ1種又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、各成分の使用割合についても第一発明において述べたものと同じ内容である。

本発明の製造方法においては、上述した(A)成分、(B)成分及び(C)成分を用いて予備接触を行なう事もできる。予備接触は、(A)成分に、例えば、(B)成分を接触させる事により行なう事ができる。予備接触については、第一発明において述べたものと同じ内容である。

本発明においては、触媒成分の少なくとも一種を適当な担体に担持して用いることができる。該担体についても第一発明において述べたものと同じ内容である。触媒成分の少なくとも一種を前記担体に担持させる方法についても第一発明において述べたものと同じ内容である。

本発明においては、前記(A)、(B)、(C)を接触させる際に、弾性波を照射させて触媒を調製してもよい。弾性波としては、通常音波、特に好ましくは超音波が挙げられる。具体的には、周波数が1～1000kHzの超音波、好ましくは10～500kHzの超音波が挙げられる。

このようにして得られた触媒は、いったん溶媒留去を行って固体として取り出してから重合に用いてもよいし、そのまま重合に用いてもよい。

また、本発明においては、第一発明において述べたと同様に、(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方の担体への担持操作を重合系内で行うことにより触媒を生成させることができる。

各成分と担体の使用割合についても、第一発明において述べたものと同じ内容である。このようにして調製された本発明における重合用触媒の平均粒径は、通常2～200 μm 、好ましくは10～150 μm 、特に好ましくは20～100 μm であり、比表面積は、通常20～1000 m^2/g 、好ましくは50～500 m^2/g である。また、本発明に

おける触媒において、担体 100 g 中の遷移金属量は、通常 0.05 ~ 1.0 g、特に 0.1 ~ 2 g であることが好ましい。遷移金属量が上記範囲外であると、活性が低くなることもある。

本発明のプロピレン単独重合体 [a] 及びプロピレン系共重合体 [a'] は上記のメタロセン触媒の存在下、プロピレンを単独重合、又はプロピレンとエチレン及び／又は炭素数 4 ~ 20 の α -オレフィンとを共重合させる工程を少なくとも有する多段重合工程によりプロピレンを単独重合、又は共重合させる方法により製造される。さらに、本発明の製造方法としては、前記 (A) 成分及び (B) 成分を含有するメタロセン触媒と少なくとも 1 種の他の触媒からなる共触媒の存在下、プロピレンを単独重合、又はプロピレンとエチレン及び／又は炭素数 4 ~ 20 の α -オレフィンを共重合させる工程を少なくとも有する多段重合工程によりプロピレンを単独重合、又は共重合させる方法であってもよい。なお、共重合させる場合は、多段重合を行ってもよく、行わなくても良い。好ましくは、多段重合により重合させる方法である。

本発明の製造方法においては、重合方法は特に制限されず、スラリー重合法、気相重合法、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法などのいずれの方法を用いてもよいが、スラリー重合法、気相重合法が特に好ましい。

多段重合又は単段重合の重合条件については、重合温度は通常 $-100 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $0 \sim 130^{\circ}\text{C}$ である。また、反応原料に対する触媒の使用割合は、原料モノマー / 上記 (A) 成分 (モル比) が好ましくは $1 \sim 10^8$ 、特に $100 \sim 10^5$ となることが好ましい。さらに、重合時間は通常 5 分 ~ 10 時間、反応圧力は好ましくは常圧 ~ $200 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ 、特に好ましくは常

圧 $\sim 100\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ である。

重合体の分子量の調節方法としては、各触媒成分の種類、使用量、重合温度の選択、さらには連鎖移動剤存在下での重合などがある。これらについても、第二発明において述べたものと同じ内容である。多段重合の場合は、温度、圧力、重合時間、連鎖移動剤の添加量、モノマー組成比等の重合条件を一段目と二段目で変えることが好ましい。

重合溶媒を用いる場合、溶媒種については第一発明において述べたものと同じ内容である。また、 α -オレフィンなどのモノマーを溶媒として用いてもよい。なお、重合方法によっては無溶媒で行うことができる。

重合に際しては、前記重合用触媒を用いて予備重合を行うことができる。予備重合については、第一発明において述べたものと同じ内容である。

本発明のプロピレン系重合体、プロピレン単独重合体〔a〕及びプロピレン系共重合体〔a'〕には造核剤を添加してもよい。造核剤についても、第一発明において述べたものと同じ内容である。

本発明においては、造核剤としては、第一発明において述べたものと同じ有機リン酸金属塩及び／又はタルク等の無機微粒子を用いることが臭いの発生が少なく好ましく、食品向けの用途に好適である。

さらに、本発明においては、造核剤として前記のタルク等の無機微粒子を用いると、フィルムに成形した場合、スリップ性にも優れ、印刷特性などの特性が向上するので好ましい。さらには、造核剤として前記のジベンジリデンソルビトール又はその誘導体を用いると、透明性に優れるので好ましい。さらには、造核剤として前記のアミド化合物を用いると、剛性に優れるので好ましい。

本発明においては、造核剤、及び所望に応じて用いられる各種添加剤とをヘンシェルミキサー等を用いてドライブレンドしたものであっても

よい。または、単軸又は2軸押出機、バンバリーミキサー等を用いて、熔融混練したものであってもよい。或いは、造核剤として高融点ポリマーを用いる場合は、プロピレン系重合体製造時に、リアクター内で高融点ポリマーを同時又は逐次的に添加して製造したものであってもよい。所望に応じて用いられる各種添加剤としては、酸化防止剤、中和剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、又は帯電防止剤等が挙げられる。

本発明における造核剤の添加量は通常、プロピレン系重合体〔1〕、前記プロピレン単独重合体〔a〕又は前記プロピレン系共重合体〔a'〕に対して10ppm以上であり、好ましくは10～10000ppmの範囲であり、より好ましくは10～5000ppmの範囲であり、さらに好ましくは10～2500ppmである。10ppm未満では成形性の改善がみられず、一方、10000ppmを超える量を添加しても好ましい効果が増大しないことがある。

〔3〕成形体

本発明の成形体は、前記のプロピレン系重合体〔1〕、前記プロピレン単独重合体〔a〕又は前記プロピレン系共重合体〔a'〕（以下、本発明のプロピレン系重合体等ともいう）を成形して得られる成形体である。本発明の成形体は、軟質性（柔軟性とも言う）があり、弾性回復率（引っ張っても元に戻る性質）が高く、軟質性がある即ち弾性率が低いわりにはべたつきが少なくかつ透明性に優れているという特徴がある。

本発明の成形体としては、フィルム、シート、容器、自動車内装材、家電製品のハウジング材等が挙げられる。フィルムとしては、食品包装用フィルムや農業用フィルム（ビニールハウスの例）等が挙げられる。容器としては、透明性に優れているので、透明ケース、透明ボックス、化粧箱等が挙げられる。

成形体の成形方法としては、射出成形法、圧縮成形法、射出圧縮成形法、ガスアシスト射出成形法、押し出し成形法、ブロー成形法等が挙げられる。

成形条件については、樹脂が熔融流動する温度条件であれば特に制限はなく、第二発明において述べたものと同じ内容である。また、フィルムは延伸してもよくしなくともよい。延伸する場合は、2軸延伸が好ましい。2軸延伸の条件としては、第二発明において述べたものと同じ内容である。

また、フィルムは必要に応じてその表面を処理し、表面エネルギーを大きくしたり、表面を極性にしたりしてもよい。

フィルムには、常用される酸化防止剤、中和剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、又は帯電防止剤等を必要に応じて配合することができる。

更に、タルク等の無機微粒子を含むフィルムは、スリップ性にも優れるため、製袋、印刷等の二次加工性が向上し、各種自動充填包装ラミネート等の高速製造装置でのあらゆる汎用包装フィルムに好適である。

造核剤として前記のジベンジリデンソルビトール又はその誘導体を含むプロピレン系重合体等を成形してなるフィルムは、特に透明性に優れディスプレイ効果が大きいため、玩具、文具等の包装に好適である。

造核剤として前記のアミド化合物を含むプロピレン系重合体等を成形してなるフィルムは、特に剛性に優れ、高速製袋における巻き皺等の問題が起りにくいいため、高速製袋機でのあらゆる汎用包装フィルムとして好適である。

さらに、本発明のプロピレン系重合体等は、プロピレン系樹脂改質剤としても好適である。

〔IV〕 第四発明

以下、第四発明のプロピレン系樹脂組成物〔1〕、その製造方法〔2〕及び成形体〔3〕について詳しく説明する。

(1) プロピレン系樹脂組成物

本発明のプロピレン系樹脂組成物は、プロピレン単独重合体 (a) 及び／又はプロピレン系共重合体 (a') からなり、下記①～③を満たす樹脂組成物 (以下、第一発明のプロピレン系樹脂組成物とも記す) である。

①沸騰ジエチルエーテル抽出にて抽出される成分量が1～99重量%である

②プロピレン単独重合体 (a) において、沸騰ジエチルエーテル抽出にて抽出される成分が下記 (1) ～ (3) を満たす

(1) メソペンタッド分率 (mmmm) が20～60モル%である

(2) ラセミペンタッド分率 (rrrr) と (1 - mmmm) が下記の関係を満たす

$$[rrrr / (1 - mmmm)] \leq 0.1$$

(3) 昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出する成分量 (W25) が20～100重量%である

③プロピレン系共重合体 (a') において、沸騰ジエチルエーテル抽出にて抽出される成分が下記 (4) ～ (5) を満たす

(4) ^{13}C -NMR測定による立体規則性指標 (P) が55～90モル%である

(5) 昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出する成分量 (W25) が20～100重量%である

本発明におけるプロピレン単独重合体 (a)、及びプロピレン共重合

体 (a') とは以下のとおりである。

(a) プロピレン単独重合体

本発明におけるプロピレン単独重合体は、下記の (1) ~ (3) を要件とする重合体である。

(1) メソペンタッド分率 (mmmm) が 20 ~ 60 モル%であり、

(2) ラセミペンタッド分率 (rrrr) と (1 - mmmm) が下記の関係を満たし、かつ、

$$[rrrr / (1 - mmmm)] \leq 0.1$$

(3) 昇温クロマトグラフィーにおける 25℃以下で溶出する成分量 (W₂₅) が 20 ~ 100 重量%である

本発明におけるプロピレン単独重合体が、上記の関係を満たすと、得られる成形体等のべたつき成分の量と弾性率の低さと透明性のバランスが優れる。すなわち、弾性率が低く軟質性（柔軟性とも言う）に優れ、べたつき成分が少なく表面特性（例えば、ブリードや他の製品へのべたつき成分の移行が少ない等に代表される）にも優れ、かつ透明性にも優れるという利点がある。

本発明で用いられるメソペンタッド分率 (mmmm 分率)、ラセミペンタッド分率 (rrrr 分率) とは、第一発明において述べたものと同じ内容である。本発明におけるプロピレン単独重合体のメソペンタッド分率 (mmmm) が 20 モル%未満では、べたつきの原因となることがある。60 モル%を超えると弾性率が高くなり好ましくない。本発明におけるプロピレン単独重合体の $[rrrr / (1 - mmmm)]$ が 0.1 を超えるとべたつきの原因となる。

なお、¹³C-NMR スペクトルの測定についても、第一発明において述べたものと同じ内容である。

本発明におけるプロピレン単独重合体は、昇温クロマトグラフィーに

における 25℃以下で溶出するプロピレン系重合体の成分量 (W25) が 20～100重量%である。好ましくは、30～100重量%、特に好ましくは、50～100重量%である。W25については、第二発明において述べたものと同じ内容である。

本発明においては、前記のプロピレン単独重合体が、前記の要件の中で下記の

(4) メソペンタッド分率 (mmmm) が 30～50%であり、

(5) ラセミペンタッド分率 (rrrr) と (1-mmmm) が下記の関係を満たし、

$$[rrrr / (1-mmmm)] \leq 0.08$$

かつ、

(6) 昇温クロマトグラフィーにおける 25℃以下で溶出する成分量 (W25) が 30～100重量%である

ことを満たすとさらに好ましく、

(7) ラセミペンタッド分率 (rrrr) と (1-mmmm) が下記の関係を満たし、

$$[rrrr / (1-mmmm)] \leq 0.06$$

かつ、

(8) 昇温クロマトグラフィーにおける 25℃以下で溶出する成分量 (W25) が 50～100重量%である

ことを満たすと特に好ましい。

本発明におけるプロピレン単独重合体は、上記の要件の他にゲルパーミエーション (GPC) 法により測定した分子量分布 (M_w/M_n) が 4 以下及び/又はテトラリン溶媒中 135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.5～15.0 デシリットル/g が好ましく、 M_w/M_n が 3.5 以下及び/又 $[\eta]$ が 1.0～5.0 デシリットル/g がさらに好まし

く、 M_w/M_n が3以下及び/又 $[\eta]$ が1.0～3.0デシリットル/gが特に好ましい。分子量分布(M_w/M_n)が4を超えると、べたつきが発生したり、極限粘度 $[\eta]$ が0.5デシリットル/g未満では、べたつきが発生することがある。また15.0デシリットル/gを超えると、流動性が低下するため成形性が不良となることがある。

なお、上記 M_w/M_n は、第一発明において述べたものと同じ内容である。

さらに、本発明におけるプロピレン単独重合体は、上記の要件の他に、DSC測定による融解吸熱量 ΔH が20 J/g以下であると柔軟性が優れ好ましい。 ΔH は、軟質であるかないかを表す指標でこの値が大きくなると弾性率が高く、軟質性が低下していることを意味する。なお、 ΔH は示差走査型熱量計(パーキン・エルマー社製、DSC-7)を用い、試料10mgを窒素雰囲気下230℃で3分間熔融した後、10℃/分で0℃まで降温後、さらに、0℃で3分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより測定して求めた融解吸熱量である。

さらに、本発明におけるプロピレン単独重合体は、融点(T_m)及び結晶化温(T_c)があってもなくてもよいが、軟質性の点からないこと或いは低い値、特に T_m は100℃以下であることが好ましい。なお、 T_m 及び T_c については、第一発明において述べたのと同じ方法により行なった。

ところで、一般にプロピレンの重合時においては、プロピレンモノマーのメチレン側の炭素原子が触媒の活性点と結合し、順次同じようにプロピレンモノマーが配位して重合してゆくいわゆる1,2挿入の重合が通常行われるが、まれに2,1挿入又は1,3挿入すること(異常挿入とも言う)がある。本発明の単独重合体は、この2,1挿入又は1,3挿入が少ないと好ましい。また、これらの挿入の割合が、下記の関係式

(1)

$$[(m-2, 1) + (r-2, 1) + (1, 3)] \leq 5.0 (\%) \cdots (1)$$

[式中、 $(m-2, 1)$ は ^{13}C -NMRで測定したメソー-2, 1挿入含有率(%)、 $(r-2, 1)$ は ^{13}C -NMRで測定したラセミー-2, 1挿入含有率(%)、 $(1, 3)$ は ^{13}C -NMRで測定した1, 3挿入含有率(%)を示す。]を満足するするものが好ましく、さらに関係式(2)

$$[(m-2, 1) + (r-2, 1) + (1, 3)] \leq 1.0 (\%) \cdots (2)$$

を満足するするものがより好ましい。特に関係式(3)

$$[(m-2, 1) + (r-2, 1) + (1, 3)] \leq 0.1 (\%) \cdots (3)$$

を満足するするものが最も好ましい。この関係式(1)を満足しないと、予想以上に結晶性が低下し、べたつきの原因となる場合がある。

なお、 $(m-2, 1)$ 、 $(r-2, 1)$ 及び $(1, 3)$ は、第一発明において述べたものと同じ内容である。

さらに、本発明のプロピレン単独重合体は ^{13}C -NMRスペクトルの測定において、2, 1挿入に由来する分子鎖末端(n-ブチル基)帰属するピークが実質的に観測されないものがより好ましい。この2, 1挿入に由来する分子鎖末端に関しては、Junglingらの報告(J. Polym. Sci. : Part A: Polym. Chem., 33, p1305 (1995))に基づいて ^{13}C -NMRスペクトルのピークの帰属を決定し、各ピークの積分強度から各挿入含有率を算出する。

また、本発明のプロピレン単独重合体は、上記の要件に加えてさらに、弾性率の指標である沸騰ジエチルエーテル抽出量が5重量%以上であることが好ましい。なお、沸騰ジエチルエーテル抽出量については、第一発明において述べたのと同じ方法により行なったものである。

また、本発明のプロピレン単独重合体は、上記の要件に加えてさらに、引張弾性率が100MPa以下であることが好ましく、より好ましくは70MPa以下である。

(a') プロピレン系共重合体

次に、本発明におけるプロピレン系共重合体は、下記の(1)～(2)を要件とするプロピレンとエチレン及び／又は炭素数4～20の α -オレフィンの共重合体である。

(1) ^{13}C -NMR測定による立体規則性指標(P)が55～90モル%であり、かつ

(2) 昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出する成分量(W25)が20～100重量%である。

本発明におけるプロピレン系共重合体が、前記の関係を満たすと、得られる成形体のべたつき成分の量と弾性率の低さと透明性のバランスが優れる。すなわち、弾性率が低く軟質性(柔軟性とも言う)に優れ、べたつき成分が少なく表面特性(例えば、ブリードや他の製品へのべたつき成分の移行が少ない等に代表される)にも優れ、かつ透明性にも優れるという利点がある。本発明における立体規則性指標(P)については、第一発明において述べたのと同様の方法により ^{13}C -NMRスペクトルを測定し、プロピレン連鎖のメソトリアッド(mm)分率を測定して求めた値である。この値が大きいほど、立体規則性が高いことを意味する。本発明のプロピレン系共重合体としては、立体規則性指標(P)が65～80モル%であるとさらに好ましい。立体規則性指標(P)が55モル%未満では、弾性率が低下しすぎるため成形性が不良となる。また90モル%を超えると硬質となり軟質ではなくなる。また、W25

が30～100重量%であるとさらに好ましく、50～100重量%であると特に好ましい。W25が20%未満では、柔軟性がなくなる。なお、W25の意味及び測定方法は、前記と同じである。

さらに、本発明におけるプロピレン系共重合体は、上記の要件の他にゲルパーミエーション（GPC）法により測定した分子量分布（ M_w/M_n ）が4以下及び／又はテトラリン溶媒中135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5～15.0デシリットル/gが好ましく、（ M_w/M_n ）が3.5以下及び／又 $[\eta]$ が1.0～5.0デシリットル/gがさらに好ましく、（ M_w/M_n ）が3以下及び／又 $[\eta]$ が1.0～3.0デシリットル/gが特に好ましい。分子量分布（ M_w/M_n ）が4を超えると、べたつきが発生することがある。極限粘度 $[\eta]$ が0.5デシリットル/g未満では、べたつきが発生したり、また15.0デシリットル/gを超えると、流動性が低下するため成形性が不良となることがある。なお、上記 M_w/M_n の測定方法は前記と同様である。

さらに、本発明におけるプロピレン系共重合体は、上記の要件の他に、DSC測定による融解吸熱量 ΔH が20 J/g以下であると柔軟性が優れ好ましい。さらに、融点（ T_m ）及び結晶化温度（ T_c ）があってもなくてもよいが、軟質性の点からないこと或いは低い値、特に T_m は100℃以下であることが好ましい。なお、 ΔH 、 T_m 及び T_c の測定方法は前記と同じである。

本発明におけるプロピレン系共重合体は、上記の要件に加えてさらに、弾性率の指標である沸騰ジエチルエーテル抽出量が5重量%以上であることが好ましい。なお、沸騰ジエチルエーテル抽出量の測定は、前記と同じである。

また、引張弾性率が100 MPa以下であることが好ましく、より好ましくは70 MPa以下である。

本発明におけるプロピレン系共重合体に関し、炭素数4～20の α -オレフィンとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられ、本発明においては、これらのうち一種又は二種以上を用いることができる。

さらに、本発明におけるプロピレン系共重合体は、ランダム共重合体であるものが好ましい。また、プロピレンから得られる構造単位は90モル%以上であることが好ましく、より好ましくは95モル%以上である。

(2) プロピレン系樹脂組成物

本発明のプロピレン系樹脂組成物は、プロピレン系重合体〔I〕1～99重量%とポリオレフィン〔II〕99～1重量%からなり、プロピレン系重合体〔I〕が下記の(1)～(3)を満たす樹脂組成物である。

(1) 昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出する成分量(W25)

が20～100重量%である

(2) 25℃のヘキサンに溶出する成分量(H25)が0～80重量%である

(3) DSC測定において、融点(T_m (℃))を示さないか、或いは T_m を示す場合は T_m と融解吸熱量 ΔH (J/gr.)が下記の関係を満たす

$$\Delta H \geq 6 \times (T_m - 140)$$

最初に、本発明におけるプロピレン系重合体〔I〕について説明する。本発明におけるプロピレン系重合体〔I〕が、上記の要件を満たすことにより、

得られる成形体等のべたつき成分の量と弾性率の低さと透明性のバランスが優れる。すなわち、弾性率が低く軟質性（柔軟性とも言う）に優れ、べたつき成分が少なく表面特性（例えば、ブリードや他の製品へのべたつき成分の移行が少ない等に代表される）にも優れ、かつ透明性にも優れるという利点がある。

次に、上記の要件について説明する。

本発明におけるプロピレン系重合体は、昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出するプロピレン系重合体の成分量（W25）が20～100重量%である。好ましくは、30～100重量%、特に好ましくは、50～100重量%である。本発明においては、W25が20%未満では、柔軟性がなくなり好ましくない。なお、W25の意味及び測定方法については、前記と同じである。さらに、本発明におけるプロピレン系重合体は、25℃のヘキサンに溶出する成分量（H25）が0～80重量%である。好ましくは、0～50重量%、特に好ましくは、0～25重量%である。H25は、第二発明において述べたものと同じ内容である。H25が80重量%を超えると、べたつき成分の量が多く、ブロッキングの低下や透明性の低下が起こり、食品用途や医療品用途に使用できない。

さらに、本発明におけるプロピレン系重合体は、DSC測定において、融点（ T_m （℃））を示さないか、或いは或いは T_m を示す場合は T_m と融解吸熱量 ΔH （J/g r.）が下記の関係を満たす。

$$\Delta H \geq 6 \times (T_m - 140)$$

さらに好ましくは、

$$\Delta H \geq 3 \times (T_m - 120)$$

特に好ましくは、

$$\Delta H \geq 2 \times (T_m - 100)$$

を満たす。

なお、 T_m 及び ΔH は、先に述べたものと同じ内容である。

本発明におけるプロピレン系重合体〔I〕は、前記の要件を満たすものであれば特に制限はなく、例えば、プロピレン単独重合体やプロピレン系共重合体が挙げられる。なかでも、前記した本発明におけるプロピレン系重合体〔I〕は、より具体的には、前記のプロピレン単独重合体（a）又はプロピレン共重合体（a'）により好適に実現される。

なお、本発明におけるポリオレフィン〔II〕に関しては、後で説明する。

（3）プロピレン系樹脂組成物

本発明のプロピレン系樹脂組成物は、プロピレン単独重合体（a）1～99重量%とポリオレフィン〔II〕99～1重量%からなり、プロピレン単独重合体（a）が下記（1）～（3）を満たす樹脂組成物でもある。

（1）メソペンタッド分率（mmmm）が20～60モル%である

（2）ラセミペンタッド分率（rrrr）と（1－mmmm）が下記の関係を満たす

$$[rrrr / (1 - mmmm)] \leq 0.1$$

（3）昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出する成分量（W25）が20～100重量%である

本発明におけるプロピレン単独重合体（a）は、前記のとおりである。

なお、本発明におけるポリオレフィン〔II〕に関しては、後で説明する。

（4）プロピレン系樹脂組成物

本発明のプロピレン系樹脂組成物は、プロピレン系共重合体（a'）1～99重量%とポリオレフィン〔II〕99～1重量%からなり、プ

ロピレン系共重合体 (a') が下記 (1) ~ (2) を満たす樹脂組成物でもある。

(1) ^{13}C -NMR測定による立体規則性指標 (P) が 55 ~ 90 モル%である

(2) 昇温クロマトグラフィーにおける 25℃以下で溶出する成分量 (W₂₅) が 20 ~ 100 重量%である

本発明におけるプロピレン系共重合体 (a') は、前記のとおりである。

なお、本発明におけるポリオレフィン [I I] に関しては、後で説明する。

上記 (2) ~ (4) におけるプロピレン単独重合体 (a) 及びプロピレン系共重合体 (a') の製造方法としては、以下の例が挙げられる。

[プロピレン単独重合体 (a) 及びプロピレン系共重合体 (a') の製造方法]

本発明におけるプロピレン単独重合体 (a) 及びプロピレン系共重合体 (a') の製造方法としては、メタロセン触媒と呼ばれる触媒を用いてプロピレンを単独重合する方法又はプロピレンとエチレン及び／又は炭素数 4 ~ 20 の α -オレフィンを共重合する方法が挙げられる。メタロセン系触媒としては、第二発明において述べたものと同じ内容である。本発明においては、メタロセン触媒のなかでも、配位子が架橋基を介して架橋構造を形成している遷移金属化合物からなる場合が好ましく、なかでも、2 個の架橋基を介して架橋構造を形成している遷移金属化合物と助触媒を組み合わせ得られるメタロセン触媒の存在下、プロピレンを単独重合、又はプロピレンとエチレン及び／又は炭素数 4 ~ 20 の α -オレフィンを共重合させる工程を少なくとも有する多段重合工程により重合させる方法がさらに好ましい。

具体的に例示すれば、触媒は以下の成分からなる。

(A) 遷移金属化合物

(B) (B-1) 成分としては、上記 (A) 成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物であり、(B-2) 成分としては、アルミノキサンである。

さらには、上記 (A) 成分及び (B) 成分に加えて、(C) 成分として有機アルミニウム化合物を用いることができる。

ここで、(A) 成分、(B) 成分及び (C) 成分については、第一発明において述べたものと同じ内容であり、(B) 成分及び (C) 成分については、それぞれ 1 種又は 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。また、各成分の使用割合についても第一発明において述べたものと同じ内容である。

本発明の製造方法においては、上述した (A) 成分、(B) 成分及び (C) 成分を用いて予備接触を行なう事もできる。予備接触については、第一発明において述べたものと同じ内容である。

本発明においては、触媒成分の少なくとも一種を適当な担体に担持して用いることができる。該担体についても第一発明において述べたものと同じ内容である。触媒成分の少なくとも一種を前記担体に担持させる方法についても第一発明において述べたものと同じ内容である。

本発明においては、前記 (A) , (B) , (C) を接触させる際に、弾性波を照射させて触媒を調製してもよい。弾性波としては、通常音波、特に好ましくは超音波が挙げられる。具体的には、周波数が 1 ~ 1 0 0 0 k H z の超音波、好ましくは 1 0 ~ 5 0 0 k H z の超音波が挙げられる。

このようにして得られた触媒は、いったん溶媒留去を行って固体として取り出してから重合に用いてもよいし、そのまま重合に用いてもよい。

第二発明において述べたと同様に、(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方の担体への担持操作を重合系内で行うことにより触媒を生成させることができる。

また、本発明においては、第一発明において述べたと同様に、(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方の担体への担持操作を重合系内で行うことにより触媒を生成させることができる。

各成分と担体の使用割合についても、第一発明において述べたものと同じ内容である。このようにして調製された本発明における重合用触媒の平均粒径は、通常 $2 \sim 200 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 150 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $20 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、比表面積は、通常 $20 \sim 1000 \text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $50 \sim 500 \text{m}^2/\text{g}$ である。また、本発明における触媒において、担体 100g 中の遷移金属量は、通常 $0.05 \sim 10 \text{g}$ 、特に $0.1 \sim 2 \text{g}$ であることが好ましい。遷移金属量が上記範囲外であると、活性が低くなることがある。

本発明で用いるプロピレン系重合体は、上述した重合用触媒を用いて、プロピレンを単独重合、またはプロピレン並びにエチレン及び／又は炭素数 $4 \sim 20$ の α -オレフィンとを共重合させることにより製造される。

この場合、重合方法は特に制限されず、スラリー重合法、気相重合法、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法などのいずれの方法を用いてもよいが、スラリー重合法、気相重合法が特に好ましい。

重合条件については、重合温度は通常 $-100 \sim 250^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-50 \sim 200^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $0 \sim 130^\circ\text{C}$ である。また、反応原料に対する触媒の使用割合は、原料モノマー／上記(A)成分(モル比)が好ましくは $1 \sim 10^8$ 、特に $100 \sim 10^5$ となることが好ましい。さらに、重合時間は通常 $5 \text{分} \sim 10 \text{時間}$ 、反応圧力は好ましくは常

圧 $\sim 200\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ 、特に好ましくは常圧 $\sim 100\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ である。

重合体の分子量の調節方法としては、各触媒成分の種類、使用量、重合温度の選択、さらには水素存在下での重合などがある。

重合溶媒を用いる場合、溶媒種については第一発明において述べたものと同じ内容である。また、 α -オレフィンなどのモノマーを溶媒として用いてもよい。なお、重合方法によっては無溶媒で行うことができる。

重合に際しては、前記重合用触媒を用いて予備重合を行うことができる。予備重合については、第一発明において述べたものと同じ内容である。

一方、前記(2)～(4)におけるポリオレフィン[11]としては、以下のとおりである。

本発明におけるポリオレフィン[11]としては、特に制限はなく、オレフィンの単独重合体でもよく、または2以上のオレフィン類の共重合体であってもよく、或いはそれらの混合物であってもよい。[11]としては、結晶化温度(T_c ($^{\circ}\text{C}$))を有し、 $T_c \geq 0^{\circ}\text{C}$ のプロピレン系重合体(b)及び/又はガラス転移温度(T_g ($^{\circ}\text{C}$))を有し、 $T_g \leq -10^{\circ}\text{C}$ のオレフィン重合体(b')が好ましい。

(b) プロピレン系重合体

結晶化温度(T_c ($^{\circ}\text{C}$))を有し、 $T_c \geq 0^{\circ}\text{C}$ のプロピレン系重合体(b)としては、汎用ポリプロピレンが挙げられる。汎用ポリプロピレンとしては、プロピレン単独重合体(1)や、プロピレン系共重合体(2)が挙げられる。

(1) プロピレン単独重合体

プロピレン単独重合体としては、立体規則性の高いアイソタクチック

ポリプロピレンが好ましい。具体的には、立体規則性の指標であるアイソタクチックペンタッド分率が85モル%以上のものが好ましく、より好ましくは90モル%以上、さらに好ましくは95モル%以上のものである。ここで、アイソタクチックペンタッド分率は ^{13}C -NMRで測定したトライアッド単位のアイソタクチック分率であり、19.8~22.5 ppmに現れる全シグナルの強度に対する21.7~22.5 ppmシグナル強度の比として求めた値である。また、 ^{13}C -NMRの測定方法は、前記と同じである。

(2) プロピレン系共重合体

プロピレン系共重合体としては、プロピレンとエチレン又は炭素数4~20の α -オレフィンを共重合して得られるランダムポリプロピレンやブロックポリプロピレン等が挙げられる。炭素数4~20の α -オレフィンとしては直鎖状、分岐状、芳香核で置換された α -オレフィンが挙げられる。具体的には、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン等の直鎖状モノオレフィン、3-メチルブテン-1、3-メチルペンテン-1、4-メチルペンテン-1、2-エチルヘキセン-1、2,2,4-トリメチルペンテン-1等の分岐鎖モノオレフィン、さらにはスチレン等の芳香核で置換されたモノオレフィンを挙げることができる。これらの α -オレフィンは、それぞれ単独で用いても二種類以上組み合わせて用いても良い。

プロピレン系共重合体としては、プロピレン連鎖部の立体規則性が高いことが好ましい。プロピレン連鎖部の立体規則性が90%以上であるとさらに好ましい。また、融点の低い割りに結晶性が高いとより好ましい。そのようなものとしては、具体的には、造核剤を添加して結晶化温度 T_c が高くなっているプロピレン系共重合等が挙げられる。

プロピレン系共重合体の具体例としては、エチレン／プロピレン共重合体、エチレン／１－ブチン／プロピレン共重合体や１－ブテン／プロピレン共重合体等が挙げられる。

エチレン／プロピレン共重合体としては、特開平１０－１３０３３６号や特開平１０－１４２４３１号に記載してあるものが好ましく用られる。即ち、エチレン／プロピレン共重合体であって、下記の①～⑥を満足するプロピレン系ランダム共重合体が好ましい。

①共重合体中のエチレン単位の含有量（ x （wt％））が０．２～１５wt％である

②共重合体のメルトインデックス（MI（g／１０min））が０．１～１５g／１０minである

③沸騰ジエチルエーテル抽出量（Ext（wt％））と x が式（１）又は（２）

の関係を満たす

$$\text{Ext} \leq 0.2x + 1.0 \quad (0.2 \leq x < 5) \quad \dots (1)$$

$$\text{Ext} \leq 2.0 \quad (5 \leq x \leq 15) \quad \dots (2)$$

④示差走査型熱量計で測定した融点（ T_m （℃））と x が式（３）又は（４）の関係を満たす

$$T_m \leq 140 \quad (0.2 \leq x < 4) \quad \dots (3)$$

$$T_m \leq 160 - 5x \quad (4 \leq x \leq 15) \quad \dots (4)$$

⑤ ^{13}C -NMRで測定したPPP連鎖部のアイソタクチックトライアド分率（mm（mol％））が、９０mol％以上である

⑥ ^{13}C -NMRで測定したPEP連鎖部の割合（R（mol％））と x が式（５

）の関係を満たす

$$R \geq 0.5x + 1.0 \quad \dots (5)$$

なお、各種の記号の意味及びそれらの測定方法に関しては前記の公開公報の記載による。

エチレン／１－ブテン／プロピレン共重合体としては、特開平１１－６０６３９号公報に記載してあるものが好ましく用いられる。即ち、

プロピレン、エチレン及び１－ブテンの共重合体であって、下記の①～⑥を満足するプロピレン系ランダム共重合体。

①共重合体中のエチレン単位の含有量（ α mol %）と１－ブテン単位の含有量（ β mol %）が（１）式を満たす

$$4 \leq \alpha + \beta \leq 15 \quad \dots (1)$$

②共重合体のメルトインデックス（MI（g／10min））が１～１２g／10minである

③沸騰ジエチルエーテル抽出量（E）と（ $\alpha + \beta$ ）の関係が（ $\alpha + \beta$ ） ≤ 12 の場合には式（２）を、（ $\alpha + \beta$ ） > 12 の場合には式（３）の関係を満たす

$$E \leq 0.2(\alpha + \beta) + 0.6 \quad \dots (2)$$

$$E \leq 3.0 \quad \dots (3)$$

④示差走査型熱量計で測定した融点（ T_m （℃））と（ $\alpha + \beta$ ）が式（４）の関係を満たす

$$T_m \leq 164 - 3.6(\alpha + \beta) \quad \dots (4)$$

⑤ ^{13}C -NMRで測定した立体規則性指標 P（mol %）が 98mol %以上である

⑥ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）の比（ M_w/M_n ）が 6 以下である

前記のプロピレン単独重合体（１）又はプロピレン系共重合体（２）

の製造方法としては、特に制限はなく、種々のオレフィン重合用触媒を用いて製造することができる。例えば、マグネシウム化合物等の担体と周期律表第4族の遷移金属化合物を電子供与体の存在下または不在下で接触して得られる触媒成分と有機アルミニウム化合物からなる高活性型のチーグラー・ナッタ触媒（特開昭53-43094号公報、特開昭55-135102号公報、特開昭55-135103号公報、特開昭56-18606号公報等）、あるいはまたメタロセン触媒と呼ばれる触媒（特開昭58-19309号公報、特開平2-167307号公報等）等が挙げられる。

高活性型のチーグラー・ナッタ触媒としては、例えば、

(A) 少なくとも

- a. チタン
- b. マグネシウム
- c. 電子供与体

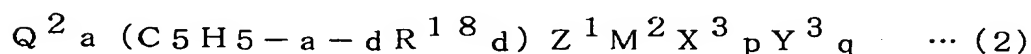
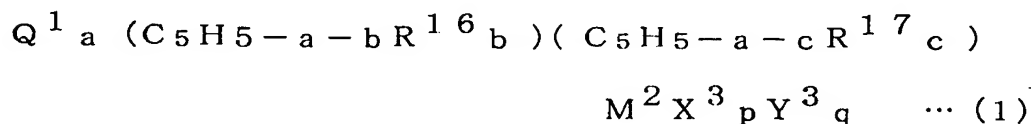
から成る固体状チタン触媒成分、

(B) 有機アルミニウム化合物、

または、必要に応じてさらに (C) 有機シラン化合物を接触させて得られる触媒等が挙げられる。また、前記の触媒にオレフィン類で予備重合した後、有機アルミニウム化合物、または必要に応じてさらに (C) 有機シラン化合物を接触させて得られる触媒等が挙げられる。

メタロセン触媒としては、特願平10-260376号公報に開示されているメタロセン触媒を好ましい例として挙げられる。すなわち、少なくともアルミノキサンと周期律表第4～6族から選ばれる遷移金属化合物、または必要に応じて有機アルミニウム化合物を接触させて得られるオレフィン重合用触媒が挙げられる。さらに、前記のオレフィン重合用触媒において、触媒成分の少なくとも1つが担体に担持されているオ

レフィン重合用触媒等が挙げられる。周期律表第4～6族の遷移金属化合物としては、下記の一般式(1)～(3)のいずれかで表されるものが好ましい。



〔式中、 Q^1 は二つの共役五員環配位子 ($C_5H_5 - a - b R^{16}_b$) 及び ($C_5H_5 - a - c R^{17}_c$) を架橋する結合性基を示し、 Q^2 は共役五員環配位子 ($C_5H_5 - a - d R^{18}_d$) と Z^1 基を架橋する結合性基を示す。 R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示し、 a は0、1又は2である。 b 、 c 及び d は、 $a=0$ のときはそれぞれ0～5の整数、 $a=1$ のときはそれぞれ0～4の整数、 $a=2$ のときはそれぞれ0～3の整数を示す。 $p+q=M^2$ の価数-2、 $r=M^2$ の価数を示す。 M^2 は周期律表4～6族の遷移金属を示す。また、 X^3 、 Y^3 、 Z^1 はそれぞれ共有結合性又はイオン結合性の配位子を示し、 X^4 は共有結合性の配位子を示している。なお、 X^3 および Y^3 は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。〕

(b') オレフィン重合体

ポリオレフィン [11] におけるガラス転移温度 (T_g (°C)) を有

し、 $T_g \leq -10^\circ\text{C}$ のオレフィン重合体 (b') としては、エチレン系ポリマーが挙げられる。エチレン系ポリマーとしては、少なくともエチレン成分が含まれていれば特に制限はない。エチレン系ポリマーとしては、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、或いはエチレン・ α -オレフィン共重合体等が挙げられる。

エチレン・ α -オレフィン共重合体としては、下記の (1) ~ (3) を満たすものが好ましい。

(1) α -オレフィン

エチレン・ α -オレフィン共重合体に用いられる α -オレフィンとしては、炭素数が3~18、好ましくは6~18、特に好ましくは6~18、の直鎖状、分岐状及び芳香核で置換された α -オレフィンを挙げることができる。炭素数が6未満では、引張破断伸びが低下し、脆下温度か度が上がることがある。炭素数が3~18の α -オレフィンとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン等の直鎖状モノオレフィン、3-メチルブテン-1、3-メチルペンテン-1、4-メチルペンテン-1、2-エチルヘキセン-1、2, 2, 4-トリメチルペンテン-1等の分岐鎖モノオレフィン、さらにはステレン等の芳香核で置換されたモノオレフィンを挙げるができる。これらの α -オレフィンは、それぞれ単独で用いても二種類以上組み合わせて用いても良い。

(2) α -オレフィンの含量

エチレン・ α -オレフィン共重合体中の α -オレフィンの含量は、10~60重量%、好ましくは20~50重量%である。10重量%未満であると衝撃強度が低下することがある。60重量%を超えると樹脂組成物の剛性が低下することがある。

(3) エチレン・ α -オレフィン共重合体の特性

1) メルトインデックス (MI)

本発明に用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体のメルトインデックスは、0.05~150 g/10分、好ましくは0.1~100 g/10分、さらに好ましくは1~70 g/10分である。0.05 g/10分未満であると成形性が低下することがある。150 g/10分を超えると衝撃強度が低下することがある。なお、測定方法は、JIS-K-7210 (測定条件：荷重2160 g, 温度190℃) に準拠した。

2) 最高融点 (T_m (℃))

本発明に用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体の最高融点 (T_m (℃)) は、90℃以下、好ましくは85℃以下、さらに好ましくは80℃以下である。90℃を越えると衝撃強度が低下することがある。測定方法は、次のようにした。試料の重量が約10 mgの試料を、示差走査熱量計 (DSC-7: Perkin-Elmer 社製) を用いて、190℃、3分間熱処理した後、降温速度10℃/分で25℃まで徐冷して結晶化させ、その試料を25℃から160℃まで昇温速度10℃/分で昇温して融解曲線を得た。この時得られるピークのうち最も高い温度を最高融点とした。

3) 重量平均分子量/数平均分子量 (M_w/M_n)

本発明に用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体の重量平均分子量/数平均分子量 (M_w/M_n) は、3.0以下、好ましくは、2.5以下である。3.0を越える引張破断伸びが低下する。なお、測定方法は、次のようにした。1、2、4-トリクロロベンゼン20 mlと試料10 mgの溶液に対して、酸化防止剤2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール (通称: BHT) を0.1 wt/v%添加したものを、三角

フラスコ中で150℃に加温し、1時間攪拌して溶解させた。その溶液をWaters製（型式：150C-ALC/GPC）のGPC（Gel Permeation Chromatograph）により測定し、分子量が既知の標準ポリスチレン（東ソー製単分散ポリステレン）で換算した重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）を算定し、試料のMw/Mn値を求めた。なお、カラムは東ソー製GMH6-HTを使用し、サンプル注入量は400 μ l、流速は1.0ml/分、測定温度は135℃とした。

前記のエチレン・ α -オレフィン共重合体の製造方法としては、特に制限はなく、種々のオレフィン重合用触媒を用いて製造することができる。例えば、特開平9-87479号公報に開示されているオレフィン重合用触媒を用いて製造する方法等が挙げられる。

ところで、本発明のプロピレン系樹脂組成物〔1〕は、より具体的には、前記のプロピレン単独重合体（a）及び／又はプロピレン系共重合体（a'）と前記ポリオレフィン〔11〕を1：99～99：1の重量%で配合された樹脂組成物により好適に実現されるが、本発明のプロピレン系樹脂組成物〔1〕には、造核剤が添加されていてもよい。造核剤の具体例としては、第一発明において述べたものと同じ内容である。

さらに、本発明のプロピレン系樹脂には、造核剤として前記のタルク等の無機微粒子を用いると、フィルムに成形した場合、スリップ性にも優れ、印刷特性などの特性が向上するので好ましい。

本発明のプロピレン系樹脂に造核剤、及び所望に応じて用いられる各種添加剤と添加する方法としては、ヘンシェルミキサー等を用いてドライブレンドしてもよい。または、単軸又は2軸押出機、バンバリーミキサー等を用いて、熔融混練してもよい。或いは、造核剤として高融点ポリマーを用いる場合は、プロピレン系樹脂製造時に、リアクター内で高

融点ポリマーを同時又は逐次的に添加して製造したものであってもよい。所望に応じて用いられる各種添加剤としては、酸化防止剤、中和剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、又は帯電防止剤等が挙げられる。

本発明における造核剤の添加量は通常、プロピレン系樹脂に対して 10 ppm 以上であり、好ましくは 10～10000 ppm の範囲であり、より好ましくは 10～5000 ppm の範囲であり、さらに好ましくは 10～2500 ppm である。10 ppm 未満では成形性の改善がみられず、一方、10000 ppm を超える量を添加しても好ましい効果が増大しないことがある。

〔2〕プロピレン系樹脂組成物の製造方法

本発明のプロピレン系樹脂組成物〔1〕の製造方法としては、より具体的には、前記のプロピレン単独重合体（a）及び／又はプロピレン系共重合体（a'）と前記ポリオレフィン〔11〕をブレンドする方法が挙げられる。ブレンドする方法としては、混練機を用いて混練するパウダーブレンド法が挙げられる。混練機としては、バンバリーミキサーや2軸混練機等が挙げられる。また、重合反応槽内でブレンドするリアクターブレンド法であってもよい。好ましくは、各成分が十分にブレンドされるリアクターブレンド法である。

リアクターブレンド法としては、2以上の重合工程を経る多段重合法或いは2以上の遷移金属化合物からなる共触媒を用いる重合方法（マルチステージ重合ともいう）が挙げられる。多段重合法としては、少なくとも前記のプロピレン系樹脂〔1〕を製造する工程、すなわち、少なくとも低規則性メタロセン触媒を用いる重合工程を経る重合方法が挙げられる。低規則性メタロセン触媒とは、前記の（a）又は（a'）を与えるメタロセン触媒をいう。具体的には、前記の（a）又は（a'）を製

造用触媒として例示した触媒が挙げられる。多段重合法としては、例えば、高活性担持型のチーグラ－・ナッタ触媒と低規則性メタロセン触媒を用いる多段逐次重合法や、高規則性メタロセン触媒と低規則性メタロセン触媒を用いる多段逐次重合法などが挙げられる。高活性担持型のチーグラ－・ナッタ触媒としては、メソペンタッド分率（mmmm）が60モル%を超えるポリプロピレンを与える高活性担持型のチーグラ－・ナッタ触媒が好ましく、具体的には前記に例示したものが挙げられる。高規則性メタロセン触媒とは、メソペンタッド分率（mmmm）が60モル%を超えるポリプロピレンを与えるメタロセン触媒である。高規則性メタロセン触媒としては、前記したように、特開昭58-19309号公報、特開昭61-130314号公報、特開平3-163088号公報、特開平4-300887号公報、特開平4-211694号公報、特表平1-502036号公報等に記載されるようなシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基等を1又は2個配位子とする遷移金属化合物、及び該配位子が幾何学的に制御された遷移金属化合物と助触媒を組み合わせ得られる触媒が挙げられる。

また、共触媒を用いる重合方法としては、少なくとも1成分が低規則性メタロセン触媒からなる共触媒を用いる重合方法が挙げられる。例えば、高規則性メタロセン触媒と低規則性メタロセン触媒からなる共触媒を用いる重合方法が挙げられる。共触媒は担持されていてもよい。例えば、高規則性メタロセン触媒と低規則性メタロセン触媒を担体に担持して得られる共担持触媒を用いる重合方法などが挙げられる。低規則性メタロセン触媒としては、前記の（a）又は（a'）を与えるメタロセン触媒が挙げられる。

なかでも、本発明の製造方法としては共触媒を用いる重合方法が好ま

しく、共担持触媒を用いる重合方法が特に好ましい。

〔3〕成形体

本発明の成形体は、前記のプロピレン系樹脂組成物〔1〕を成形してなる。本発明の成形体は、軟質性（柔軟性とも言う）があり、軟質性のわりにはべたつきが少なくかつ耐熱性にも優れているという特徴がある。また、本発明の成形体は、柔軟性があり、弾性回復率（引っ張っても元に戻る性質）が高く、さらに低温衝撃も優れかつそれらのバランスにも優れているという特徴がある。

本発明の成形体としては、フィルム、シート、繊維、容器、自動車内装材、家電製品のハウジング材等が挙げられる。フィルムとしては、食品包装用フィルムや農業用フィルム（ビニールハウスの例）等が挙げられる。容器としては、ケース、ボックス、化粧箱等が挙げられる。

本発明のプロピレン系樹脂組成物は、押出成形体、特にフィルム、シートに好適である。フィルム、シートとしては、多層化してもよい。また、本発明のプロピレン系樹脂組成物は組成分布が広いという特徴があり、延伸時の成形温度幅が広がり成形性が向上するので、延伸フィルム、繊維等にも好適である。

成形体の成形方法としては、射出成形法、圧縮成形法、射出圧縮成形法、ガスアシスト射出成形法、押し出し成形法、ブロー成形法、カレンダー成形法等が挙げられる。本発明のプロピレン系樹脂組成物を用いる成形方法においては、組成分布が広ので成形性が向上し、さらに高結晶樹脂（ T_c の高い樹脂）のブレンドにより結晶化速度が速くなり、成形サイクルが向上する効果がある。カレンダー成形においても、組成分布が広がることにより、粘度の温度依存性が鈍くなり成形性が向上する。

成形条件については、樹脂が熔融流動する温度条件であれば特に制限はなく、通常、樹脂温度 $50^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、金型温度 60°C 以下で行う

ことができる。

本発明の成形体として、フィルムを製膜する場合は、一般的な圧縮成形法、押し出し成形法、ブロー成形法、キャスト成形法等により行うことができる。

また、フィルムは延伸してもよくしなくともよい。延伸する場合は、2軸延伸が好ましい。2軸延伸の条件としては、下記のような条件が挙げられる。

①シート成形時の成形条件

樹脂温度 50～200℃、チルロール温度 50℃以下

②縦延伸条件

延伸倍率 3～7 倍、延伸温度 50～100℃

③横延伸条件

延伸倍率 6～12 倍、延伸温度 50～100℃

また、フィルムは必要に応じてその表面を処理し、表面エネルギーを大きくしたり、表面を極性にしたりしてもよい。例えば処理方法としては、コロナ放電処理、クロム酸処理、火炎処理、熱風処理、オゾンや紫外線照射処理等が挙げられる。表面の凹凸化方法としては、例えば、サンドブラスト法、溶剤処理法等が挙げられる。

フィルムには、常用される酸化防止剤、中和剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、又は帯電防止剤等を必要に応じて配合することができる。

更に、タルク等の無機微粒子を含むフィルムは、スリップ性にも優れるため、

製袋、印刷等の二次加工性が向上し、各種自動充填包装ラミネート等の高速製造装置でのあらゆる汎用包装フィルムに好適である。

造核剤として前記のジベンジリデンソルビトール又はその誘導体を含

むプロピレン系樹脂組成物を成形してなるフィルムは、特に透明性に優れディスプレイ効果が大きいため、玩具、文具等の包装に好適である。

造核剤として前記のアミド化合物を含むプロピレン系樹脂組成物を成形してなるフィルムは、特に剛性に優れ、高速製袋における巻き皺等の問題が起こりにくいため、高速製袋機でのあらゆる汎用包装フィルムとして好適である。

〔V〕 第五発明

以下、第五発明のプロピレン系樹脂組成物〔1〕及びそれからなるフィルム、シート〔2〕について詳しく説明する。

〔1〕 プロピレン系樹脂組成物

本発明のプロピレン系樹脂組成物〔1〕は、プロピレン単独重合体及び／又はプロピレン系共重合体から実質的になるものであり、示差熱量計（DSC）により測定した結晶化曲線における最高温度側のピークトップ温度（ T_c （℃））と融解曲線における示差熱量（ ΔH_m （J/g））が下記の関係式

$$T_c \geq (1/4) \cdot \Delta H_m + 90 \quad \dots (1-1)$$

を満たし、かつ溶融粘弾性の周波数分散測定における貯蔵弾性率（ G' （Pa））と損失弾性率（ G'' （Pa））が等しくなる周波数（ ω （rad/sec））と ΔH_m が下記の関係式

$$\omega \leq (1/10) \cdot \Delta H_m + 15 \quad \dots (2-1)$$

を満たす樹脂組成物である。本発明のプロピレン系樹脂組成物は、前記の要件を充たすことにより、柔軟性及び透明性に優れ、かつヒートシール強度が大幅に向上したフィルム、シートを与える。例えば、引張弾性率が1000MPa以下であり、ヘイズが5%以下であり、かつかつヒートシール強度が1000gf/15mm以上のフィルムが得られる。特に、ヒートシール強度に関しては、シール温度が高温、例えば160℃以上の場合にヒートシール強度が大幅に優れたフィルムが得られるという利点がある。また、柔軟性が同等である他のプロピレン系樹脂組成物に比較し、ヒートシール温度が高く、耐熱性が高いという利点がある。

本発明のプロピレン系樹脂組成物は、フィルム、シートのみならず、ラミネートや共押出した積層フィルム、シートの少なくとも一層の構成成分としても好適に用いられる。

前記(1-1)の要件を満たさないと得られるフィルムやシートの柔軟性が低下し、透明性も低下する。また、前記(2-1)の要件を満たさないと得られるフィルムやシートの柔軟性はあるものの、ヒートシール強度が向上しなかったり、或いは透明性が優れたものにはならない。本発明のプロピレン系樹脂組成物としては、

$$T_c \geq (1/4) \cdot \Delta H_m + 92 \quad \dots (1-2)$$

を満たし、かつ

$$\omega \leq (1/10) \cdot \Delta H_m + 13 \quad \dots (2-2)$$

を満たす樹脂組成物が柔軟性、透明性に優れかつシール強度が向上したフィルムやシートが得られ、さらに好ましい。

なお、本発明における示差型熱量計(DSC)により測定した結晶化曲線における最高温度側のピークトップ温度(T_c ($^{\circ}\text{C}$))及び融解曲線における示差熱量(ΔH_m (J/g))は、第四発明において述べた測定方法により求める。

また、溶融粘弾性の周波数分散測定における貯蔵弾性率(G' (Pa))と損失弾性率(G'' (Pa))が等しくなる周波数(ω (rad/sec))は、以下の測定方法により求める。すなわち、レオメトリクス社製の回転型レオメーターにおいてコーンプレート(直径25.0mm、コーンアングル0.10ラジアン)を用い、温度175 $^{\circ}\text{C}$ 、初期ひずみ20%の条件にて溶融粘弾性の周波数分散測定を行い、貯蔵弾性率(G' (Pa))と損失弾性率(G'' (Pa))、及び $G' = G''$ となるときの周波数(ω (rad/sec))を求める。なお、周波数(ω (rad/sec))のときの複素弾性率 $G^*(i\omega)$ を応力 σ^* とひずみ γ^* により記述すると

$$G^*(i\omega) = \sigma^* / \gamma^* = G'(\omega) + i G''(\omega)$$

となる。但し、 i は虚数単位である。

本発明のプロピレン系樹脂組成物としては、少なくとも前記の要件を満たすプロピレン系樹脂組成物であれば特に制限はない。例えば、下記の(1)～(3)を満たすプロピレン系重合体[I] 1～99重量%と結晶性プロピレン系重合体[II] 99～1重量%からなるプロピレン系樹脂組成物が挙げられる。

(1) 昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出する成分量(W25)が20～100重量%である

(2) 25℃のヘキサンに溶出する成分量(H25)が0～80重量%である

(3) DSC測定において、融点(T_m (°C))を示さないか、或いは T_m を示す場合は T_m と融解吸熱量 ΔH (J/g)が下記の関係を満たす

$$\Delta H \geq 6 \times (T_m - 140)$$

本発明におけるプロピレン系重合体[I]が、上記の関係を満たすことにより、得られるフィルムやシートのべたつき成分の量と弾性率の低さと透明性のバランスが優れる。すなわち、弾性率が低く軟質性(柔軟性とも言う)に優れ、べたつき成分が少なく表面特性(例えば、ブリードや他の製品へのべたつき成分の移行が少ない等に代表される)にも優れ、かつ透明性にも優れるという利点がある。次に、本発明におけるプロピレン系重合体[I]の要件について説明する。

本発明におけるプロピレン系重合体[I]は、昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出するプロピレン系重合体の成分量(W25)が20～100重量%である。好ましくは、30～100重量%、特に好ましくは、50～100重量%である。W25は、プロピレン系重合体[I]が軟質であるか否かを表す指標である。この値が大きくなると弾性率の高い成分が多くなったり、及び/又は立体規則性分布の不均一

さが広がっていることを意味する。本発明においては、W 2 5 が 2 0 % 未満では、柔軟性がなくなり好ましくない場合がある。なお、W 2 5 とは、第二発明において述べたものと同じ内容である。

本発明におけるプロピレン系重合体 [I] は、2 5℃のヘキサンに溶出する成分 (H 2 5) が 0 ～ 8 0 重量%である。好ましくは、0 ～ 5 0 重量%、特に好ましくは、0 ～ 2 5 重量%である。H 2 5 についても、第二発明において述べたものと同じ内容である。

本発明におけるプロピレン系重合体 [I] は、D S C 測定において、融点 (T_m (℃)) を示さないか、或いは T_m を示す場合は T_m と融解吸熱量 ΔH (J / g) が下記の関係を満たす。

$$\Delta H \geq 6 \times (T_m - 140)$$

さらに好ましくは、

$$\Delta H \geq 3 \times (T_m - 120)$$

特に好ましくは、

$$\Delta H \geq 2 \times (T_m - 100)$$

を満たす。

なお、 T_m 及び ΔH は、第二発明において述べたのと同じ方法により求める。

本発明におけるプロピレン系重合体 [I] は、前記の要件を満たすものであれば特に制限はなく、プロピレン単独重合体やプロピレン系共重合体が挙げられる。なかでも、前記した本発明におけるプロピレン系重合体 [I] は、より具体的には、下記のプロピレン単独重合体 [a] 又はプロピレン系共重合体 [a'] により好適に実現される。

[a] プロピレン単独重合体

本発明におけるプロピレン単独重合体 [a] は、下記の (1) ～ (3) を要件とする重合体である。

- (1) メソペンタッド分率 (mmmm) が 20～60 モル%であり、
- (2) ラセミペンタッド分率 (rrrr) と (1-mmmm) が下記の関係を満たし、かつ、

$$[rrrr / (1-mmmm)] \leq 0.1$$

- (3) 昇温クロマトグラフィーにおける 25℃以下で溶出する成分量 (W₂₅) が 20～100 重量%である

本発明におけるプロピレン単独重合体 [a] が、上記の関係を満たすと、得られるフィルムやシートのべたつき成分の量と弾性率の低さと透明性のバランスが優れる。すなわち、弾性率が低く軟質性（柔軟性とも言う）に優れ、べたつき成分が少なく表面特性（例えば、ブリードや他の製品へのべたつき成分の移行が少ない等に代表される）にも優れ、かつ透明性にも優れるという利点がある。

本発明におけるメソペンタッド分率 (mmmm 分率)、ラセミペンタッド分率 (rrrr 分率) とは、第一発明において述べたものと同じ内容である。本発明におけるプロピレン単独重合体 [a] のメソペンタッド分率 (mmmm) が 20 モル%未満では、べたつきの原因となる。60 モル%を超えると弾性率が高くなり好ましくないことがある。本発明におけるプロピレン単独重合体 [a] の $[rrrr / (1-mmmm)]$ が 0.1 を超えるとべたつきの原因となることがある。なお、¹³C-NMR スペクトルの測定は、第一発明において述べたものと同内容である。本発明におけるプロピレン単独重合体 [a] の W₂₅ が 20%未満では、柔軟性がなくなることがある。

さらには、本発明においては、前記のプロピレン単独重合体 [a] が、前記の要件の中で下記の

- (3) メソペンタッド分率 (mmmm) が 30～50%であり、
- (4) ラセミペンタッド分率 (rrrr) と (1-mmmm) が下

記の関 係を満たし、

$$[r r r r / (1 - m m m m)] \leq 0.08$$

かつ、

(6) 昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出する成分量(W25)が30～100重量%である

ことを満たすとさらに好ましく、

(7) メソペンタッド分率(mmmm)が30～50%であり、

(8) ラセミペンタッド分率(r r r r)と(1 - mmmm)が下記の関係を満たし

$$[r r r r / (1 - m m m m)] \leq 0.06$$

かつ、

(9) 昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出する成分量(W25)が50～100重量%である

ことを満たすと特に好ましい。

本発明におけるプロピレン単独重合体[a]は、上記の要件の他にゲルパーミエーション(GPC)法により測定した分子量分布(Mw/Mn)が4以下及び/又はテトラリン溶媒中135℃にて測定した極限粘度[η]が0.5～15.0デシリットル/gが好ましく、Mw/Mnが3.5以下及び/又[η]が1.0～5.0デシリットル/gがさらに好ましく、Mw/Mnが3以下及び/又[η]が1.0～3.0デシリットル/gが特に好ましい。分子量分布(Mw/Mn)が4を超えると、フィルムやシートにべたつきが発生することがある。極限粘度[η]が0.5デシリットル/g未満では、べたつきが発生したり、また15.0デシリットル/gを超えると、フィルムやシートにゲルやフィッシュアイが発生することがある。

なお、上記Mw/Mnは、第一発明において述べたものと同じ内容で

ある。

さらに、本発明におけるプロピレン単独重合体 [a] は、上記の要件の他に、DSC測定による融解吸熱量 ΔH が20 J/g以下であると柔軟性が優れ好ましい。

さらに、本発明におけるプロピレン単独重合体 [a] としては、特に示差走査型熱量計 (DSC) 測定の結晶化曲線において結晶化ピークの観察されないことが好ましい。

ところで、一般にプロピレンの重合時においては、プロピレンモノマーのメチレン側の炭素原子が触媒の活性点と結合し、順次同じようにプロピレンモノマーが配位して重合してゆくいわゆる1, 2挿入の重合が通常行われるが、まれに2, 1挿入又は1, 3挿入すること (異常挿入とも言う) がある。本発明の単独重合体は、この2, 1挿入又は1, 3挿入が少ないと好ましい。また、これらの挿入の割合が、下記の関係式

(1)

$$[(m-2, 1) + (r-2, 1) + (1, 3)] \leq 5.0 (\%) \cdots (1)$$

[式中、(m-2, 1) は ^{13}C -NMRで測定したメソー2, 1挿入含有率(%)、(r-2, 1) は ^{13}C -NMRで測定したラセミー2, 1挿入含有率(%)、(1, 3) は ^{13}C -NMRで測定した1, 3挿入含有率(%)を示す。] を満足するするものが好ましく、さらに関係式 (2)

$$[(m-2, 1) + (r-2, 1) + (1, 3)] \leq 1.0 (\%) \cdots (2)$$

を満足するするものがより好ましい。特に関係式 (3)

$$[(m-2, 1) + (r-2, 1) + (1, 3)] \leq 0.1 (\%) \cdots (3)$$

を満足するするものが最も好ましい。この関係式 (1) を満足しないと、予想以上に結晶性が低下し、べたつきの原因となる場合がある。

なお、 $(m-2, 1)$ 、 $(r-2, 1)$ 及び $(1, 3)$ は、第一発明において述べたものと同じ内容である。

さらに、本発明のプロピレン単独重合体は ^{13}C -NMR スペクトルの測定において、2, 1 挿入に由来する分子鎖末端 (n-ブチル基) 帰属するピークが実質的に観測されないものがより好ましい。この 2, 1 挿入に由来する分子鎖末端に関しては、Jungling らの報告 (J. Polym. Sci. : Part A: Polym. Chem., 33, p1305 (1995)) に基づいて ^{13}C -NMR スペクトルのピークの帰属を決定し、各ピークの積分強度から各挿入含有率を算出する。

また、本発明におけるプロピレン単独重合体 [a] は、上記の要件に加えてさらに、弾性率の指標である沸騰ジエチルエーテル抽出量が 5 重量%以上であることが好ましい。なお、沸騰ジエチルエーテル抽出量の測定は、第二発明において述べたものと同じ内容である。

また、本発明におけるプロピレン単独重合体 [a] は、上記に加えてさらに、引張弾性率が 100 MPa 以下であることが好ましく、より好ましくは 70 MPa 以下である。

[a'] プロピレン系共重合体

本発明におけるプロピレン系共重合体 [a'] は、下記の (1) ~ (2) を要件とするプロピレンとエチレン及び/又は炭素数 4 ~ 20 の α -オレフィンの共重合体である。

(1) ^{13}C -NMR 測定による立体規則性指標 (P) が 55 ~ 90 モル%であり、かつ

(2) 昇温クロマトグラフィーにおける 25℃以下で溶出する成分量 (W₂₅) が 20 ~ 100 重量%である

本発明におけるプロピレン系共重合体 [a'] が、前記の関係を満た

すと、得られるフィルムやシートのべたつき成分の量と弾性率の低さと透明性のバランスが優れる。すなわち、弾性率が低く軟質性（柔軟性とも言う）に優れ、べたつき成分が少なく表面特性（例えば、ブリードや他の製品へのべたつき成分の移行が少ない等に代表される）にも優れ、かつ透明性にも優れるという利点がある。本発明における立体規則性指標（P）は、前記の日本電子社製のJNM-EX400型NMR装置を用い、 ^{13}C -NMRスペクトルを第一発明に記載の条件と同様に測定し、プロピレン連鎖のメソトリアッド（mm）分率を測定して求めた値である。この値が大きいほど、立体規則性が高いことを意味する。本発明におけるプロピレン系共重合体〔a'〕としては、立体規則性指標（P）が65～80モル%であるとさらに好ましい。立体規則性指標（P）が55モル%未満では、弾性率が低下しすぎるため成形性が不良となることがある。また90モル%を超えると硬質となり軟質でなくなることがある。また、W25が30～100重量%であるとさらに好ましく、50～100重量%であると特に好ましい。W25が20%未満では、柔軟性がなくなることがある。なお、W25の意味及び測定方法は、前記と同じである。

さらに、本発明におけるプロピレン系共重合体〔a'〕は、上記の要件の他にゲルパーミエーション（GPC）法により測定した分子量分布（ M_w/M_n ）が4以下及び／又はテトラリン溶媒中135℃にて測定した極限粘度〔 η 〕が0.5～15.0デシリットル／gが好ましく、 M_w/M_n が3.5以下及び／又〔 η 〕が1.0～5.0デシリットル／gがさらに好ましく、 M_w/M_n が3以下及び／又〔 η 〕が1.0～3.0デシリットル／gが特に好ましい。分子量分布（ M_w/M_n ）が4を超えると、フィルムやシートにべたつきが発生することがある。極限粘度〔 η 〕が0.5デシリットル／g未満では、べたつきが発生した

り、また15.0デシリットル/gを超えると、フィルムやシートにゲルやフィッシュアイが発生することがある。

なお、上記 M_w/M_n の測定方法は前記と同様である。

さらに、本発明におけるプロピレン系共重合体〔a'〕は、上記の要件の他に、DSC測定による融解吸熱量 ΔH が20J/g以下であると柔軟性が優れ好ましい。さらに、本発明におけるプロピレン系共重合体〔a'〕としては、特に示差走査型熱量計(DSC)測定の結晶化曲線において結晶化ピークの観察されないことが好ましい。示差走査型熱量計(DSC)測定の結晶化曲線において結晶化ピークの観察されるものでは柔軟性に優れたフィルムやシートが得られないことがある。なお、 ΔH 、 T_m 及び T_c の測定方法は前記と同じである。

本発明におけるプロピレン系共重合体〔a'〕は、上記の要件に加えてさらに、弾性率の指標である沸騰ジエチルエーテル抽出量が5重量%以上であることが好ましい。なお、沸騰ジエチルエーテル抽出量の測定は、前記と同じである。

また、引張弾性率が100MPa以下であることが好ましく、より好ましくは70MPa以下である。

本発明におけるプロピレン系共重合体〔a'〕に関し、炭素数4~20の α -オレフィンとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられ、本発明においては、これらのうち一種又は二種以上を用いることができる。

さらに、本発明におけるプロピレン系共重合体〔a'〕は、ランダム共重合体であるものが好ましい。また、プロピレンから得られる構造単位は90モル%以上であることが好ましく、より好ましくは95モル%

以上である。

〔プロピレン単独重合体〔a〕及びプロピレン系共重合体〔a'〕の製造方法〕

本発明におけるプロピレン単独重合体〔a〕及びプロピレン系共重合体〔a'〕の製造方法としては、メタロセン触媒と呼ばれる触媒系を用いてプロピレンを単独重合する方法又はプロピレンとエチレン及び／又は炭素数4～20の α -オレフィンを共重合する方法が挙げられる。本発明においては、メタロセン触媒のなかでも、配位子が架橋基を介して架橋構造を形成している遷移金属化合物からなる場合が好ましく、なかでも、2個の架橋基を介して架橋構造を形成している遷移金属化合物と助触媒を組み合わせ得られるメタロセン触媒を用いてプロピレンを単独重合する方法又はプロピレンとエチレン及び／又は炭素数4～20の α -オレフィンを共重合する方法がさらに好ましい。

具体的に例示すれば、触媒は以下の成分からなる。

(A) 遷移金属化合物

(B) (B-1) 成分としては、上記(A)成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物であり、(B-2)成分としては、アルミノキサンである。

さらには、上記(A)成分及び(B)成分に加えて、(C)成分として有機アルミニウム化合物を用いることができる。

ここで、(A)成分、(B)成分及び(C)成分については、第一発明において述べたものと同じ内容であり、(B)成分及び(C)成分については、それぞれ1種又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、各成分の使用割合についても第一発明において述べたものと同じ内容である。

本発明の製造方法においては、上述した(A)成分、(B)成分及び

(C) 成分を用いて予備接触を行なう事もできる。予備接触については、第一発明において述べたものと同じ内容である。

本発明においては、触媒成分の少なくとも一種を適当な担体に担持して用いることができる。該担体についても第一発明において述べたものと同じ内容である。触媒成分の少なくとも一種を前記担体に担持させる方法についても第一発明において述べたものと同じ内容である。

本発明においては、前記 (A), (B), (C) を接触させる際に、弾性波を照射させて触媒を調製してもよい。弾性波としては、通常音波、特に好ましくは超音波が挙げられる。具体的には、周波数が $1 \sim 1000 \text{ kHz}$ の超音波、好ましくは $10 \sim 500 \text{ kHz}$ の超音波が挙げられる。

このようにして得られた触媒は、いったん溶媒留去を行って固体として取り出してから重合に用いてもよいし、そのまま重合に用いてもよい。

また、本発明においては、第一発明において述べたと同様に、(A) 成分及び (B) 成分の少なくとも一方の担体への担持操作を重合系内で行うことにより触媒を生成させることができる。

各成分と担体の使用割合についても、第一発明において述べたものと同じ内容である。このようにして調製された本発明における重合用触媒の平均粒径は、通常 $2 \sim 200 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 150 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $20 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、比表面積は、通常 $20 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $50 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ である。また、本発明における触媒において、担体 100 g 中の遷移金属量は、通常 $0.05 \sim 10 \text{ g}$ 、特に $0.1 \sim 2 \text{ g}$ であることが好ましい。遷移金属量が上記範囲外であると、活性が低くなることがある。

本発明で用いるプロピレン系重合体は、上述した重合用触媒を用いて、プロピレンを単独重合、またはプロピレン並びにエチレン及び／又は炭

素数4～20の α -オレフィンとを共重合させることにより製造される。

この場合、重合方法は特に制限されず、スラリー重合法、気相重合法、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法などのいずれの方法を用いてもよいが、スラリー重合法、気相重合法が特に好ましい。

重合条件については、重合温度は通常 $-100\sim 250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-50\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $0\sim 130^{\circ}\text{C}$ である。また、反応原料に対する触媒の使用割合は、原料モノマー／上記(A)成分(モル比)が好ましくは $1\sim 10^8$ 、特に $100\sim 10^5$ となることが好ましい。さらに、重合時間は通常5分～10時間、反応圧力は好ましくは常圧 $\sim 200\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ 、特に好ましくは常圧 $\sim 100\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ である。

重合体の分子量の調節方法としては、各触媒成分の種類、使用量、重合温度の選択、さらには水素存在下での重合などがある。

重合溶媒を用いる場合、溶媒種については第一発明において述べたものと同じ内容である。また、 α -オレフィンなどのモノマーを溶媒として用いてもよい。なお、重合方法によっては無溶媒で行うことができる。

重合に際しては、前記重合用触媒を用いて予備重合を行うことができる。予備重合については、第一発明において述べたものと同じ内容である。

本発明における前記の結晶性プロピレン系重合体〔I I〕としては、結晶性を示すプロピレン系重合体であればよく、特に制限はない。例えば、プロピレン単独重合体、プロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレン-エチレン-1-ブテンランダム共重合体、プロピレン-エチレンブロック共重合体などが挙げられる。また、結晶性プロピレン系重合体〔I I〕の分子量については、何れの場合にも成形性の観点から

選択され、Tダイキャストフィルム成形にはメルトインデックスが2～20 g/10 min程度のものが好ましく、シート成形には1～10 g/10 min程度のものが好ましい。これらの中から、フィルムやシートの目的とする用途により任意に選択して用いることができる。具体的に例をあげれば耐熱性、ヒートシール強度が重視される用途には融点が高く、結晶性の高いプロピレン系単独重合体が好ましく、特開平8-85711号公報に記載されたものを例示することができる。すなわち、

(1) 立体規則性指標であるアイソタクチックベンタッド分率 (P) が85.0.0モル%及びn-ヘプタン不溶部量 (H) が98.0～97.0重量%

であり、かつPとHとの関係が、式

$$0.750P + 27.125 < H$$

を満たすこと、及び(2) メルトインデックス (MI) が1～20 g/10 minであり、かつ温度175℃において、周波数分散測定により得られる周波数 $\omega_0 = 10^0 \text{ rad/sec}$ における緩和時間 τ (sec) とMIとの関係が、式 $\tau \leq 0.65 - 0.025MI$

を満たすポリプロピレン系重合体が挙げられる。

さらに好ましくは、

(1') 立体規則性指標であるアイソタクチックベンタッド分率 (P) が85.0～92.0モル%及びn-ヘプタン不溶部量 (H) が86.0～97.0重量%であり、かつPとHとの関係が、式

$$0.750P + 26.000 < H$$

を満たすこと、及び(2') メルトインデックス (MI) が1～25 g/10 minであり、かつ温度175℃において、周波数分散測定により得られる周波数 $\omega_0 = 10^0 \text{ rad/sec}$ における緩和時間 τ (s

e c) とMIとの関係が、式 $\tau \leq 0.63 - 0.025MI$ を満たすポリプロピレン系重合体が挙げられる。

なお、前記のP, H, MI, ω_0 及び τ の意味、測定方法並びにプロピレン系重合体の製造方法等に関しては特開平8-85711号公報に記載されたとおりである。

またフィルムやシートの低温ヒートシール性を改良する場合には、結晶性プロピレン系重合体〔I I〕も低温ヒートシール性に優れたプロピレン、エチレンランダム共重合体やプロピレン、エチレン、1-ブテンランダム共重合体などが好ましく、特開平9-208629号公報、特開平9-272718号公報、特開平10-130336号公報などに記載されたものを例示することができる。すなわち、プロピレンとエチレンの共重合体であつて、下記の①～⑤を満足するプロピレン系共重合体が挙げられる。(特開平9-208629号公報)

① 共重合体中のエチレン単位の含有量(x (wt%))が3～10wt%である。

② 共重合体のメルトインデックス(MI (g/10min))が、4～12g/10minである

③ 沸騰ジエチルエーテル抽出量(E (wt%))と x が式(I)または(I I)の関係を満たす

$$E \leq 0.25x + 1.1 \quad (x = 3 \sim 6 \text{ wt} \%) \quad \dots (I)$$

$$E \leq 2.6 \quad (x = 6 \sim 10 \text{ wt} \%) \quad \dots (I I)$$

④ 示差走査型熱量計で測定した融点(T_m (°C))と x が式(I I I)または(I V)の関係を満たす

$$T_m \leq 140 \quad (x = 3 \sim 5 \text{ wt} \%) \quad \dots (I I I)$$

$$T_m \leq 165 - 5x \quad (x = 5 \sim 10 \text{ wt} \%) \quad \dots (I V)$$

⑤ ^{13}C -NMRで測定したPPP連鎖部のアイソタクチックトライアド分率 (mm (mol %)) が、98.0 mol %以上である

または、プロピレンとエチレンのランダム共重合体であつて、下記の①～⑤を満足するプロピレン系ランダム共重合体が挙げられる。(特開平9-272718号公報)

① 共重合体中のエチレン単位の含有量 (x (wt %)) が0.2～4 wt %である

② 共重合体のメルトインデックス (MI (g/10min)) が4～12 g/10minである

③ 沸騰ジエチルエーテル抽出量 (E (wt %)) と x が式 (1) の関係を満たす

$$E \leq 0.25x + 1.1 \quad \dots (1)$$

④ 示差走査型熱量計で測定した融点 (T_m (°C)) と x が式 (2) の関係を満たす

$$T_m \leq 165 - 5x \quad \dots (2)$$

⑤ ^{13}C -NMRで測定したPPP連鎖部のアイソタクチックトライアド分率 (mm (mol %)) が、98.0 mol %以上である

次に、エチレン/1-ブテン/プロピレン共重合体としては、特開平11-60639号公報に記載してあるものが挙げられる。すなわち、プロピレン、エチレン及び1-ブテンの共重合体であつて、下記の①～⑥を満足するプロピレン系ランダム共重合体。

① 共重合体中のエチレン単位の含有量 (α mol %) と1-ブテン単位の含有量 (β mol %) が (1) 式を満たす

$$4 \leq \alpha + \beta \leq 15 \quad \dots (1)$$

② 共重合体のメルトインデックス (MI (g/10min)) が1～1

2 g / 10 min である

③沸騰ジエチルエーテル抽出量 (E) と $(\alpha + \beta)$ の関係が $(\alpha + \beta) \leq 12$ の場合には式 (2) を、 $(\alpha + \beta) > 12$ の場合には式 (3) の関係を満たす

$$E \leq 0.2 (\alpha + \beta) + 0.6 \dots (2)$$

$$E \leq 3.0 \dots (3)$$

④示差走査型熱量計で測定した融点 (T_m (°C)) と $(\alpha + \beta)$ が式 (4) の関

係を満たす

$$T_m \leq 164 - 3.6 (\alpha + \beta) \dots (4)$$

⑤ ^{13}C -NMRで測定した立体規則性指標 P (mol %) が 98 mol % 以上である

⑥ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定した重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) が 6 以下である (特開平 11-60639 号公報)

なお、各パラメーターの意味及び測定方法並びに各重合体の製造方法は、それぞれの公報の記載のとおりである。

本発明における結晶性プロピレン系重合体 [I I] が結晶性を示さないものでは、フィルムやシートの耐熱性が低下することがある。

ところで、本発明においては、前記したプロピレン系重合体 [I] と結晶性プロピレン系重合体 [I I] をヘンシェルミキサー等を用いてドライブレンドしたものであってもよく、或いは、単軸又は 2 軸押出機、バンバリーミキサー等を用いて、熔融混練したものであってもよい。配合の割合は通常、[I] を 1~99 重量%、好ましくは 10~90 重量%、特に好ましくは 20~80 重量%で配合する。[I] が 1 重量%未満であると柔軟性が低下したりすることがある。

本発明のプロピレン系樹脂組成物には、所望に応じて各種添加剤が添加されていてもよい。所望に応じて用いられる各種添加剤としては、酸化防止剤、中和剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、又は帯電防止剤等が挙げられる。これらの添加剤は、1種用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。例えば、酸化防止剤としては、リン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤及びイオウ系酸化防止剤等が挙げられる。

リン系酸化防止剤の具体例としては、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス（2，4-ジ-*t*-ブチルフェニル）ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2，4-ジ-*t*-ブチルフェニル）ペンタエリスリトールホスファイト、ビス（2，6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトールホスファイト、2，2-メチレンビス（4，6-ジ-*t*-ブチルフェニル）オクチルホスファイト、テトラキス（2，4-ジ-*t*-ブチルフェニル）-4，4-ビフェニレン-ジ-ホスホナイト、アデカスタブ1178（旭電化（製））、スミライザーTNP（住友化学（製））、JP-135（城北化学（製））、アデカスタブ2112（旭電化（製））、JPP-2000（城北化学（製））、Weston 618（GE（製））、アデカスタブPEP-24G（旭電化（製））、アデカスタブPEP-36（旭電化（製））、アデカスタブHP-10（旭電化（製））、Sandstab P-E PQ（サンド（製））、フォスファイト168（チバ・ガイギー（製））等が挙げられる。

フェノール系酸化防止剤の具体例としては、

2，6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、*n*-オクタデシル-3-（3'，5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル）プロピオネート、テトラキス〔メチレン-3-（3，5-ジ-*t*-ブチル-

4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、4, 4'-ブチリデンビス- (3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、トリエチレングリコール-ビス [3- (3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオネート]、3, 9-ビス {2- [3- (3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ] -1, 1-ジメチルエチル} -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカン、スミライザーBHT (住友化学 (製))、ヨシノックスBHT (吉富製薬 (製))、アンテージBHT (川口化学 (製))、イルガノックス1076 (チバ・ガイギー (製))、イルガノックス1010 (チバ・ガイギー (製))、アデカスタブAO-60 (旭電化 (製))、スミライザーBP-101 (住友化学 (製))、トミノックスTT (吉富製薬 (製))、TTHP (東レ (製))、イルガノックス3114 (チバ・ガイギー (製))、アデカスタブAO-20 (旭電化 (製))、アデカスタブAO-40 (旭電化 (製))、スミライザーBBM-S (住友化学 (製))、ヨシノックスBB (吉富製薬 (製))、アンテージW-300 (川口化学 (製))、イルガノックス245 (チバ・ガイギー (製))、アデカスタブAO-70 (旭電化 (製))、トミノックス917 (吉富製薬 (製))、アデカスタブAO-80 (旭電化 (製))、スミライザーGA-80 (住友化学 (製)) 等が挙げられる。

イオウ系酸化防止剤の具体例としては、

ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス (3-ラウリルチオプロピオネート)、スミライザーTPL (住友化学 (製))、ヨシノックスD

LTP（吉富製薬（製））、アンチオックスL（日本油脂（製））、スミライザーTPM（住友化学（製））、ヨシノックスDMTP（吉富製薬（製））、アンチオックスM（日本油脂（製））、スミライザーTPS（住友化学（製））、ヨシノックスDSTP（吉富製薬（製））、アンチオックスS（日本油脂（製））、アデカスタブAO-412S（旭電化（製））、SEENOX 412S（シプロ化成（製））、スミライザーTDP（住友化学（製））等が挙げられる。

フィルム、シート用途の酸化防止剤としては、

イルガノックス1010：物質名：ペンタエリスリチルーテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]イルガフォス168：物質名：トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファイトイルガノックス1076：物質名：オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートイルガノックス1330：物質名：1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンイルガノックス3114：物質名：トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレートP-E PQ：物質名：テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)4,4'-ビフェニレンジーフォスファイトが特に好ましい。

本発明において酸化防止剤を用いる場合は、前記プロピレン系樹脂組成物100重量部に対し酸化防止剤を0.001～1重量部程度添加すればよい。これにより、黄変等を防ぐことができ好ましい。

上記の酸化防止剤の具体的な使用例を挙げれば、

例1

イルガノックス1010	1000ppm
PEP-Q	1000ppm

例 2

イルガノックス 1076 1200 ppm

PEP-Q 600 ppm

イルガフォス 168 800 ppm

例 3

イルガノックス 1010 400～1000 ppm

イルガフォス 168 750～1500 ppm

等があげられる。

フィルム、シート用途の中和剤としては、
ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、
ハイドロタルサイト (DHT-4A) : 組成式: $Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13}CO_3 \cdot 3.5H_2O$ 等が特に好ましい。

フィルム、シート用途のアンチブロッキング剤としては、富士シリシア (製) の「サイリシア」: 合成シリカ系や水澤化学工業 (製) の「ミズカシル」: 合成シリカ系等が特に好ましい。

フィルム、シート用途のスリップ剤としては、
エルカ酸アミド、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミド、
エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、
ステアリルエルカアミド、オレイルパルミトアミドが特に好ましい。

本発明において造核剤を用いる場合、造核剤の添加量は、通常、プロピレン系樹脂組成物に対して 10 ppm 以上であり、好ましくは 10～10000 ppm の範囲であり、より好ましくは 10～5000 ppm の範囲であり、さらに好ましくは 10～2500 ppm である。10 ppm 未満では低温ヒートシール性の改善がみられず、一方、10000 ppm を超える量を添加しても好ましい効果が増大しないだけでなく、

外観不良の原因となる。なお、造核剤の内容については、第一発明に記載と同様である。

[VI] 第六発明

第六発明について、以下に詳細に説明する。

〔1〕本発明の樹脂組成物は、(A) 下記 (a 1) ～ (a 4) の性状を有するプロピレン単独重合体 99 ～ 50 重量%、

(a 1) 極限粘度 $[\eta]$ が 0.5 ～ 5.0 デシリットル/g であり、

(a 2) 分子量分布 (M_w/M_n) が 3.5 以下であり、

(a 3) アイソタクチックペンタッド分率 (mmmm モル分率%) が 40 ～ 99 モル% 以下であり、及び

(a 4) アイソタクチックペンタッド分率 (mmmm モル分率%) と融点 (T_m °C) との関係が式 (I)

$$T_m \leq [\text{mmmm}] + 65 \quad \dots (I)$$

を満たす

(B) (A) 成分とフィルム成形時の急冷条件下で共晶を形成するプロピレン単独重合体 1 ～ 50 重量% からなるポリプロピレン系樹脂組成物である。

分子量分布が狭い (A) 成分のプロピレン単独重合体は、単一成分に近いので結晶化する初期の段階では結晶核の役割を果たす立体規則性の異なるポリマーや低分子量ポリマーが少ないため、結晶化しにくく、結晶化特性を示す過冷却度 (融点と結晶化温度の温度差) が大きい。

本発明においては、分子量分布が狭い (A) 成分のプロピレン単独重合体が (B) 成分の他のプロピレン単独重合体とフィルム成形時の急冷条件下で共晶を形成することにより、単独のポリプロピレンでは困難である成形性が改良され、かつ剛性とシール温度とのバランスがとれたキ

キャストフィルムが得られる。

一般的にDSC法により平衡状態に近い結晶成長で測定する場合は共晶も生成しにくい場合もあり、過冷却度も僅かな短縮化が見られる程度である。

しかし、フィルム・シートの熱成形時には急冷操作により賦形するから（非平衡状態で進行する結晶成長）共晶が生成しやすく、この共晶の生成により物性向上効果や成形性向上効果が得られる。

すなわち、本発明の（B）成分は、（A）成分とフィルム成形時の急冷条件下（ダイス出口の樹脂温度191℃、チルロール温度30℃、フィルム厚み25μ、引取速度6m/分を基準とする）で共晶を形成することができるものであればよい。

なお、本発明におけるポリマーの共晶化は、成形された直後のフィルムを示差走査型熱量計（DSC法）により、後述する状態調節した後、ただちに昇温を開始して得られる融解吸熱カーブのピークトップが単数化していることをもって判定する。このポリマーの共晶化は、一方のポリマーが他方のポリマーを結晶核として初期の結晶を生成し、その後、成長したものと推察される。

本発明に用いる（A）成分のプロピレン単独重合体は、メタロセン系触媒等の均一系触媒で重合されたポリプロピレンであるが、チーグラ系触媒等の担持型触媒であっても均一系に近い性能を有する触媒であれば使用することが出来る。すなわち、重合に用いる触媒に限定されことなく、プロピレン単独重合体の極限粘度 $[\eta]$ が0.5～5.0デシリットル/gであり、分子量分布 (M_w / M_n) が3.5以下であり、アイソタクチックペンタッド分率（mmmmモル分率%）が40～99モル%であり、好ましくは80～99モル%であり、及びアイソタクチックペンタッド分率（mmmmモル分率%）と融点（ T_m ℃）との

関係が式 (I)

$$T_m \leq [mmmm] + 65 \quad \dots (I)$$

を満たせばよい。

なお、極限粘度 $[\eta]$ が 0.5 デシリットル/g より少なければフィルム引張強度、剛性等機械的強度が不十分となり、5.0 デシリットル/g より大きければキャスト成形ほか押出成形が困難になり、また、分子量分布 (M_w/M_n) が 3.5 を超える場合は、フィルム剛性とヒートシール性のバランスが低下したり、耐ブロッキング性が低下したりする場合がある。更に、アイソタクチックペンタッド分率 (mmmm モル分率%) が 40 モル% より小さければフィルム剛性が低く、99 モル% を超えるとフィルムの耐衝撃性が劣り好ましくない。

また、アイソタクチックペンタッド分率 (mmmm モル分率%) と融点 (T_m °C) との関係式 (I) は、従来型触媒で得られた分子量分布の広いポリプロピレンを過酸化物を用いて分解処理することにより分子量分布 (M_w/M_n) を 3.5 以下としたポリプロピレンを除外する意味を有する。本発明に用いる (A) 成分のプロピレン単独重合体は、立体規則性 [mmmm] も分子量も単一成分に近いプロピレン単独重合体であるのに対し、この除外される対象は立体規則性 [mmmm] の異なる多数の成分の混合物であり、樹脂組成物固有の融点 (T_m °C) が立体規則性 [mmmm] の高い成分に影響されて高く現れる傾向にあるので、式 (I) により除外される。式 (I) の関係を満たさない場合は、得られるフィルムの剛性とヒートシール温度のバランスが劣る。

(B) 成分のプロピレン単独重合体は、(A) 成分のプロピレン単独重合体と共晶を形成するものであればよい。

一般的には、(A) 成分のプロピレン単独重合体と立体規則性や分子量が異なるものであれば結晶核を誘発し、共晶を形成しうる。従って、

例えば (A) 成分より分子量の小さいプロピレン単独重合体を挙げることができる。

本発明の樹脂組成物は、上記 (A) 成分が 99～50 重量%、より好ましくは 99～80 重量% (B) 成分が 1～50 重量%、より好ましくは 1～20 重量%からなるポリプロピレン系樹脂組成物である。

(B) 成分の割合が 1 重量%より小さいとヒートシール性と成形性が悪化するし、50 重量%を超えるとヒートシール性とフィルム剛性のバランスが低下する。

本発明の結晶化特性の改良された樹脂組成物を用いてキャスト成形されたフィルムは、物性向上効果や成形性向上効果が大きく、キャスト成形したフィルムの MD 方向の引張弾性率 (TM (MPa)) とヒートシール温度 (HST (°C)) の関係が式 (II)

$$TM \geq 22 \times HST - 1850 \quad \dots (II)$$

より好ましくは、

$$TM \geq 22 \times HST - 1800 \quad \dots (II')$$

を満たすことが期待される。

本発明の効果によりヒートシール温度 (HST (°C)) がより低下する傾向にあり (より低温で、所定のシール剥離強度に達する)、併せてフィルム引張弾性率 (剛性) も向上する傾向にあり、これを式 (II) で表現したものである。

〔2〕また上記〔1〕の樹脂組成物にあつて示差走査型熱量計により測定した (B) 成分の結晶化温度 (TcB (°C)) が (A) 成分の同結晶化温度 (TcA (°C)) より 0～40℃高いポリプロピレン系樹脂組成物である。

すなわち、(A) 成分と共晶を形成しうる (B) 成分は、結晶化温度の差が大きくなるほど物性改良効果も大となるが、40℃を超えると共晶の形成が困難になり、本発明の物性改良効果が期待できなくなる場合

がある。より好ましくは、 $T_c B$ が $T_c A$ より10～40℃高い場合である。

〔3〕さらに、(A') プロピレン単独重合体であって、アイソタクチックペンタッド分率 (mmmmモル分率%) が80～99%であり、かつ極限粘度 $[\eta]$ が1.0～2.0デシリットル/gであり、分子量分布 (M_w / M_n 比) が3.5以下であるメタロセン系触媒を用いて重合したプロピレン系重合体99～50重量%に、(B') プロピレン単独重合体であって、極限粘度 $[\eta]$ が0.01～1.0であり、分子量分布 (M_w / M_n) が3.5以下であるメタロセン系触媒を用いて重合したプロピレン系重合体1～50重量%を配合してなるポリプロピレン系樹脂組成物である。

(1) (A') 成分について

(A') 成分としては、メタロセン系触媒を用いて重合したプロピレン単独重合体であって、予め少量 (0.5モル%以下) のエチレン又は炭素数4～20の α -オレフィンで予備重合したプロピレン系重合体であってもよく、ポリプロピレンの立体規則性を示すアイソタクチックペンタッド分率 (mmmmモル分率%) が80～99%、より好ましくは85～97%であり、かつ極限粘度 $[\eta]$ が1.0～2.0デシリットル/g、より好ましくは1.5～1.8デシリットル/gであり、分子量分布 (M_w / M_n 比) が3.5以下、より好ましくは3.0以下であるものを使用する。

本発明でいうアイソタクチックペンタッド分率 (mmmmモル分率%) とは、Cheng H. N., Ewen J. A., Macromol. chem., 1989, 190, 1350に記載された ^{13}C -NMRスペクトルのピークの帰属に基づいてプロピレン構造単位5個の中、メソ構造 (メチル基5個の配列が同一方向に配列するm

mmmm構造)を有するものの含まれる割合(%)をいう。略してメソペンタッド分率ともいう。

このアイソタクチックペンタッド分率が、80%未満ではフィルム剛性が不十分となる場合があり、99%を超えるとフィルムの耐衝撃性が劣る場合が生ずるので好ましくない。

又、極限粘度 $[\eta]$ は、通常、主にフィルム成形性の観点から1.0～2.0デシリットル/gがよく、1.0デシリットル/gより小さければ、フィルム引張強度、剛性等が不十分となり、2.0デシリットル/gを超えれば流動性が低くいため、成形が困難になる場合が生ずる。

更に、分子量分布(M_w/M_n 比)が、3.5を超える場合はフィルム剛性とヒートシール性のバランスが低下したり、耐ブロッキング性が低下したりする場合がある。

なお、本発明に用いる(A')成分のプロピレン系重合体は、シクロペンタジエニル環を有する周期律表第4族の遷移金属化合物及びメチルアルミノキサンあるいは周期律表第4族の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物と有機アルミニウム化合物からなるメタロセン系触媒の存在下で重合させることにより製造することができる。

主触媒のシクロペンタジエニル環を有する周期律表第4族の遷移金属化合物としては、シクロアルカジエニル基又はその置換体、具体的には、インデニル基、置換インデニル基及びその部分水素化物からなる群から選ばれた少なくとも2個の基が低級アルキレン基あるいはシリレン基を介して結合した多座配位化合物を配位子とするジルコニウム、チタン、及びハフニウム化合物である。すなわち、遷移金属化合物は、H. H. Brintzinger et al, J. Organometal. Chem., 288, 63 (1985) 記載のエチレンービスー(インデニル)ジルコニウムジクロリドやJ. Am. Chem. Soc., 109, 6544 (1987) 記載のエチレンービスー(インデニル)ハフニウムジクロリド、

H. Yamazaki et al, Chemistry Letters, 1853(1989) 記載のジメチルシリルビス (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルビス (2, 4, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドあるいはこれらの錯体のハフニウムジクロリド等のジルコニウム及びハフニウム化合物の立体硬質 (stereorigid) キラル(chiral)化合物である。

具体的に例示すれば、エチレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、エチレンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、エチレンビス (4-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、エチレンビス (5-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、エチレンビス (6-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、エチレンビス (7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、エチレンビス (2, 3-ジメチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、エチレンビス (4, 7-ジメチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、エチレンビス (インデニル) ハフニウムジクロリド、エチレンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、エチレンビス (4-メチル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、エチレンビス (5-メチル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、エチレンビス (6-メチル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、エチレンビス (7-メチル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、エチレンビス (2, 3-ジメチル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、エチレンビス (4, 7-ジメチル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (4-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシ

リレンビス (インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 4, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 4, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (3-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (3-メチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド等を挙げることができる。

また、(ジメチルシリレン) (ジメチルシリレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(エチレン) (エチレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(エチレン) (エチレン) -ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(エチレン) (エチレン) -ビス (4, 7-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド等及びこれらの化合物におけるジルコニウムをハフニウム、又はチタンに置換したものを挙げることができる。

また、助触媒の周期律表第4族の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物としては、トリフェニルカルビニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、リチウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートのようなテトラ (ペンタフルオロフェニル) ボレートアニオン含有化合物や、トリフェニルカルビニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) アルミネート、N, N-ジメ

チルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）アルミネート、リチウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）アルミネートのようなテトラ（ペンタフルオロフェニル）アルミネートアニオン含有化合物が好適に使用される。

また、有機アルミニウム化合物としては、少なくとも分子内に1個のA1-C結合を有するものである。かかる有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムハライド、ジイソブチルアルミニウムハライド等のジアルキルアルミニウムハライド、トリアルキルアルミニウムとジアルキルアルミニウムハライドの混合物、テトラエチルジアルモキサン、テトラブチルアルモキサン等のアルキルアルモキサンが例示できる。

これらの有機アルミニウム化合物の内、トリアルキルアルミニウム、トリアルキルアルミニウムとジアルキルアルミニウムハライドの混合物、アルキルアルモキサンが好ましく、特にトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムクロリドの混合物及びテトラエチルジアルモキサンが好ましい。有機アルミニウムとしては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等が好適に使用される。

これらのメタロセン系触媒及び／又は助触媒は担持させて使用してもよく、担体としてはポリスチレン等の有機化合物、シリカ、アルミナ等の無機酸化物が挙げられる。

重合方法としては、塊状重合法、溶液重合法、気相重合法、懸濁重合法等のいずれの方法でもよいし、バッチ式、連続式のいずれでもよい。

また、予め少量の α -オレフィン、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等で予備重合を行ってもよい。

重合温度は通常、 $-50 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは、 $0 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲であり、重合時間は通常、 $1 \sim 10$ 時間の範囲であり、圧力は通常、常圧 $\sim 300 \text{ kg/cm}^2\text{-G}$ の範囲である。

(2) (B') 成分について

(B') 成分としては、メタロセン系触媒を用いて重合したプロピレン単独重合体であって、予め少量 (0.5 モル%以下) のエチレン又は炭素数 $4 \sim 20$ の α -オレフィンで予備重合したプロピレン系重合体であってもよく、極限粘度 $[\eta]$ が $0.01 \sim 1.0$ デシリットル/g、より好ましくは $0.1 \sim 0.8$ デシリットル/g であり、分子量分布 (M_w / M_n 比) が 3.5 以下、より好ましくであるものを使用する。

極限粘度 $[\eta]$ が 0.01 デシリットル/g より小さければ、フィルムのベタツキ等の原因となる場合があり、 1.0 デシリットル/g を超えればフィルム剛性とヒートシール性のバランスの改良効果がなくなる。

更に、分子量分布 (M_w / M_n 比) が 3.5 を超える場合は、フィルム剛性とヒートシール性のバランスが低下したり、耐ブロッキング性が低下したりする場合がある。

アイソタクチックペンダント分率 (mmmm分率) は、(B') 成分については制限されるものではないがフィルム剛性等の観点から $80 \sim 99\%$ であることが好ましい。更に、(A') 成分の T_c (結晶化温度) より高い T_c を有するのが好ましい。

(B') 成分の重合には、基本的には、前記した (A') 成分のプロピレン系重合体に用いたメタロセン系触媒及び助触媒と同じものを用い、同様の重合方法で製造することができる。

(3) 配合

本発明のプロピレン系重合体組成物は、(A') 成分と (B') 成分

の配合比（重量％比）が99～50：1～50からなる。より好ましくは99～75：1～25であり、更により好ましくは99～90：1～10である。

（B'）成分の配合が1％より小さければヒートシール性が悪化する場合があり、50％を超えるとフィルム剛性とヒートシール性のバランスが低下する場合がある。

本発明に従って上記（A）成分と（B）成分、または（A'）成分と（B'）成分を配合するに際し、各種添加剤、例えば造核剤、熱安定剤、酸化防止剤、耐侯剤、中和剤、スリッパ剤、アンチブロッキング剤、滑剤、染料、顔料、充填剤、防曇剤、耐電防止剤等を必要に応じて配合することができる。

本発明のプロピレン系重合体組成物は、上記各成分をヘンシェルミキサー、Vブレンダー、リボンブレンダー、タンブラーブレンダー等で混合後、単軸押出機、多軸押出機、ニーダー、バンバリミキサー等の混練機により、混練することが出来る。

〔4〕本発明のプロピレン系重合体組成物を、更に、射出成形、ブロー成形、押出成形等に用いることができ、中でもキャスト成形、インフレーション成形等のフィルム用途に好適に用いる事が出来る。フィルムの厚みは用途にもよるが、通常5～500 μ m程度である。又、上記フィルムは、単層での使用のみならず、共押出し製膜法による多層フィルムにも好適に使用でき、延伸フィルムとしても好適に使用できる。

[VII]第七発明

第七発明について、以下に詳細に説明する。

〔1〕本発明の樹脂組成物は、下記（a1）～（a5）の性状を有するプロピレン- α オレフィン共重合体（A'）99～50wt%、

(a 1) 極限粘度 $[\eta]$ が 0.5～5.0 デシリットル/g、好ましくは 0.7～2.5 デシリットル/g、より好ましくは 1.0～2.0 デシリットル/g であり、

(a 2) 分子量分布 (M_w / M_n) が 3.5 以下、好ましくは 3.0 以下、より好ましくは 2.5 以下であり、

(a 3) 立体規則性指標 (P) が 50～99 mol%、好ましくは 55～95 mol%、より好ましくは 55～90 mol% であり、

(a 4) プロピレン、およびエチレン及び/又は炭素数 4～20 の α オレフィンからなるプロピレン系ランダム共重合体であって、エチレン及び/又は炭素数 4～20 の α オレフィン含有量が 1～30 mol% であり、及び

(a 5) 昇温分別クロマトグラフィー (TREF) における 0℃以下の温度範囲において溶出する量が 10 wt% 以下、好ましくは 8 wt% 以下、より好ましくは 5 wt% 以下である

(A') 成分とフィルム成形時の急冷条件下で共晶を形成するプロピレン系重合体 (B') 1～50 wt% からなるプロピレン系樹脂である。

分子量分布が狭い (A') 成分のプロピレン- α オレフィン共重合体は、単一成分 (分子量もモノマー比も一定に揃った共重合体) に近いので結晶化する初期の段階では結晶核の役割を果たす立体規則性の異なるポリマーや低分子量ポリマーが少ないため、結晶化しにくく、結晶化特性を示す過冷却度 (融点と結晶化温度の温度差) が大きい。

本発明においては、分子量分布が狭い (A') 成分のプロピレン- α オレフィン共重合体が (B') 成分の他のプロピレン重合体とフィルム成形時の急冷条件下で共晶を形成することにより、単独のプロピレン- α オレフィン共重合体では困難である成形性が改良され、かつ剛性とシール温度とのバランスがとれたキャストフィルムが得られる。

一般的に示差走査型熱量計（DSC法）による平衡状態に近い結晶成長で結晶化温度を測定する方法では共晶も生成しにくい場合もあり、過冷却度も僅かな短縮化が見られる程度である。

しかし、フィルム・シートの熱成形時には急冷操作により賦形するから（非平衡状態で進行する結晶成長）共晶が生成しやすく、この共晶の生成により物性向上効果や成形性向上効果が得られる。

すなわち、本発明の（B'）成分は、（A'）成分とフィルム成形時の急冷条件下（ダイス出口の樹脂温度191℃、チルロール温度30℃、フィルム厚み25μ、引取速度6m/分を基準とする）で共晶を形成することができるものであればよい。

なお、本発明におけるポリマーの共晶化は、成形された直後のフィルムを示差走査型熱量計（DSC法）により測定して得られる結晶化発熱カーブのピークトップがシングルであって、当該フィルムの結晶化温度が（A'）成分の結晶化温度より高く、（B'）成分の結晶化温度より低いことをもって判定する。このポリマーの共晶化は、一方のポリマーが他方のポリマーを結晶核として初期の結晶を生成し、その後、成長したものと推察される。

本発明に用いる（A'）成分のプロピレン-αオレフィン共重合体は、気相法、溶液法等よく知られた製造法を用い、メタロセン系触媒等の均一系触媒で重合されたポリプロピレンであるが、チーグラ系触媒等の担持型触媒であっても均一系に近い性能、すなわち上記（a1）～（a5）で示される性状を有するポリマーが得れる触媒であれば使用することが出来る。具体的触媒名や製造例については〔4〕〔樹脂及びフィルムの製造例〕で、又、上記（a1）～（a5）で示される性状の測定法については〔実施例〕で後述する。

なお、極限粘度 $[\eta]$ が0.5デシリットル/gより小さければフィ

フィルム引張強度、剛性等機械的強度が不十分となり、5.0デシリットル/gより大きければキャスト成形ほか押出成形が困難になり、また、分子量分布 (M_w / M_n) が3.5を超える場合は、フィルム剛性とヒートシール性のバランスが低下したり、耐ブロッキング性が低下したりする場合がある。更に、立体規則性指標 (P) であるアイソタクチックペンタッド分率 (mmmmモル分率%) が50mol%より小さければフィルム剛性が低く、99mol%を超えるとフィルムの耐衝撃性が劣り好ましくない。

また、プロピレン、およびエチレン及び/又は炭素数4~20の α オレフィンからなるプロピレン系ランダム共重合体であって、炭素数20を超える α オレフィンでは低活性でオイルが残り、エチレン及び/又は炭素数4~20の α オレフィンの含有量が0.1mol%より少なければ改善効果が少なく、30mol%より多ければ成形が困難である。

また、昇温分別クロマトグラフィー (TREF) における0℃以下の温度範囲において溶出する量が10wt%を超えるとフィルムのベタつきが目立ち好ましくない。すなわち、従来型触媒で得られた分子量分布が広く、及び共重合体のコモノマー比の範囲が広い (異なるコモノマー比の共重合体の混合物) プロピレン- α オレフィン共重合体を過酸化物を用いて分解処理することにより分子量分布 (M_w / M_n) を3.5以下としたポリプロピレンであっても、フィルムのベタつき成分に成りうる低 α -オレフィン量の共重合体の割合が多くこれを除外する意味を有する。

(B') 成分のプロピレン単独重合体は、(A') 成分のプロピレン- α オレフィン共重合体と共晶を形成するものであればよい。

一般的には、(A') 成分のプロピレン- α オレフィン共重合体と立体規則性や分子量が異なるものであれば結晶核を誘発し、共晶を形成し

うる。従って、例えば（A'）成分より分子量の小さいプロピレン単重合体、プロピレン- α オレフィン共重合体を挙げることができる。中でも特に立体規則性指標（P）が好ましくは85mol%以上、より好ましくは90mol%以上、さらに好ましくは95mol%以上のプロピレン系重合体がよい。

このような（B'）成分も上記（A'）成分同様に、よく知られた方法で製造することができる。

本発明の樹脂組成物は、上記（A'）成分が99～50wt%、より好ましくは99～80wt%で、（B'）成分が1～50wt%、より好ましくは1～20wt%からなるポリプロピレン系樹脂組成物である。

（B'）成分の割合が1wt%より小さいとヒートシール性と成形性が悪化するし、50wt%を超えるとヒートシール性とフィルム剛性のバランスが低下する。

本発明の結晶化特性の改良された樹脂組成物を用いてキャスト成形されたフィルムは、物性向上効果や成形性向上効果が大きく、キャスト成形したフィルムのMD方向の引張弾性率（TM（MPa））とヒートシール温度（HST（℃））の関係が式（II）

$$TM \geq 22 \times HST - 1850 \quad \dots (II)$$

より好ましくは、

$$TM \geq 22 \times HST - 1800 \quad \dots (II')$$

を満たすことが期待される。

本発明の効果によりヒートシール温度（HST（℃））がより低下する傾向にあり（より低温で、所定のシール剥離強度に達する）、併せてフィルム引張弾性率（剛性）も向上する傾向にあり、これを式（II）で表現したものである。

〔2〕次に上記〔1〕の発明にあつて示差走査型熱量計により測定した（B）成分の結晶化温度（ T_{cB} ℃）が（A）成分の同結晶化温度（ T_{cA} ℃）より0～40℃高いポリプロピレン系樹脂組成物である。

すなわち、（A）成分と共晶を形成しうる（B）成分は、結晶化温度の差が大きくなるほど物性改良効果も大となるが、40℃を超えると共晶の形成が困難になり、本発明の物性改良効果が期待できなくなる場合がある。より好ましくは、 T_{cB} が T_{cA} より10～40℃高い場合である。

〔3〕さらに、プロピレンと炭素数が5以上の α -オレフィンとの共重合体（A）と、（A）よりも示差走査型熱量計で測定した結晶化温度が高いプロピレン系重合体（B）からなるプロピレン系樹脂であり、（A）が55～99重量部であり（B）が45～1重量部からなる。

本発明において、共重合体（A）はプロピレンと炭素数が5以上の α -オレフィンとの共重合体であることが必要である。プロピレン単独重合体では低温ヒートシール性が不十分であり、好ましくない。炭素数が5以上の α -オレフィンとしては、特に限定されないが、具体的には、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン等を挙げることができる。プロピレンとの共重合体として好ましいのは、これらの α -オレフィンの中で、1-オクテン、1-ドデセン、1-デセンの少なくともいずれか1つを用いた場合である。また、 α -オレフィンとしてエチレン単位又は1-ブテン単位ではポリプロピレンの融点を低くする効率が炭素数5以上の α -オレフィン単位よりも低く、低温ヒートシール特性の改良効果が充分ではなく好ましくない場合がある。

また、本発明においては、共重合体（A）が下記の（A-1）または（A-2）を満たすことが好ましい。

（A-1）昇温分別クロマトグラフの主溶出ピーク温度を T_p とした場合に $(T_p - 5)^\circ\text{C} \sim (T_p + 5)^\circ\text{C}$ の温度範囲において溶出する量 $W(A)_p$ が70wt%以上である

（A-2）昇温分別クロマトグラフの 0°C 以下の温度範囲において溶出する量 $W(A)_0$ が3wt%以下である

ここで、 $W(A)_p$ については、より好ましくは、75wt%以上であり、さらに好ましくは80wt%以上である。 $W(A)_p$ が70wt%未満の場合、即ち組成分布が広く、TREF曲線に主溶出ピーク以外のピークが現れたり、主溶出ピークの裾が高温側、もしくは低温側に大きく延びている場合である。この場合、以下の理由により、好ましい範囲から外れる。即ち、主溶出ピークの裾が高温側に延びている場合もしくは主溶出ピークの高温側に副ピークが現れる場合は、ヒートシール特性が不十分になり易い。また、主溶出ピークの裾が低温側に延びている場合もしくは主溶出ピークの低温側に副ピークが現れる場合は、フィルム、繊維、シート、成形体がべとつき、好ましくない。また、 $W(A)_0$ については、好ましくは2wt%以下である。さらに好ましくは1.5wt%以下である。 $W(A)_0$ が3wt%を越えるとフィルム、繊維、シート、成形体がべとつき、好ましくない場合がある。

また、本発明においては、共重合体（A）が下記の（A-3）、（A-4）および（A-5）の少なくともいずれか1つを満たすことが好ましい。

（A-3）共重合体（A）中の炭素数が5以上の α -オレフィン単位の含有量（ α mol%）が0.1mol%以上、12mol%以下である

（A-4）共重合体（A）の立体規則性指標（P）が85 mol%以上であ

る。

(A-5) 共重合体 (A) についてデカリン中、135℃にて測定した極限粘度 ($[\eta]$) が0.5 ~ 3.0デシリットル/gである。

ここで、本発明においては、共重合体 (A) 中の炭素数が5以上の α -オレフィン単位の含有量 (α mol%) が0.1mol% 以上、12mol%以下であることが好ましい。より好ましくは、0.2mol% 以上でありかつ11mol%以下である。さらに好ましくは、0.3mol% 以上でありかつ10mol%以下である。0.1mol% 未満では、ヒートシール特性の改良効果が不充分となる場合がある。また、12mol%を越えると共重合晶性が低下し、剛性が劣り好ましくない場合がある。また、立体規則性指標 (P) については、さらに好ましくは、90 mol% 以上である。より好ましくは、95 mol% 以上である。立体規則性指標 (P) が85 mol% 未満では、共重合体の結晶性が低下し、剛性が劣る場合がある。なお、立体規則性指標 (P) は、 ^{13}C -NMRで測定したトライアド単位のアイソタクチック分率であり、その求め方については実施例の項において詳細に説明した。また、($[\eta]$)については、0.5 ~ 3.0デシリットル/gであることが好ましく、 $[\eta]$ がこの範囲を外れると成形不良現象が起きやすい。

また、本発明においては、共重合体 (A) について示差走査型熱量計で測定した融点 (T_{ma} °C) が、以下の関係式を満たすことが好ましい。

$$T_{ma} \leq 140^{\circ}\text{C} \text{ かつ } T_{ma} \leq 160 - 7\alpha \cdots (2)$$

より好ましくは、

$$T_{ma} \leq 130^{\circ}\text{C} \text{ かつ } T_{ma} \leq 155 - 7\alpha \cdots (3)$$

さらに好ましくは、

$$T_{ma} \leq 120^{\circ}\text{C} \text{ かつ } T_{ma} \leq 150 - 7\alpha \cdots (4)$$

特に好ましくは、

$$T_{ma} \leq 115^{\circ}\text{C} \text{ かつ } T_{ma} \leq 145 - 7\alpha \cdots (5)$$

である。T_{ma}がこの範囲を外れると低温ヒートシール性が不十分となる場合がある。

本発明において、プロピレン系重合体(B)は、共重合体(A)よりも示差走査型熱量計で測定した結晶化温度が高いことが必要である。プロピレン系重合体(B)は、その組成や構造に特に制限はなく、ポリプロピレン単独重合体やプロピレンと他の α -オレフィンとの共重合体等が用いられる。ポリプロピレン単独重合体としては、立体規則性の高いアイソタクチックポリプロピレンが好ましい。具体的には、立体規則性の指標であるアイソタクチックペンタッド分率が85mol%以上のものが好ましく、より好ましくは90mol%以上、さらに好ましくは95mol%以上のものである。ここで、アイソタクチックペンタッド分率は ^{13}C -NMRで測定したトライアッド単位のアイソタクチック分率であり、19.8~22.5ppmに現れる全シグナルの強度に対する21.7~22.5ppmシグナル強度の比として求めた値である。また、 ^{13}C -NMRの測定法は、共重合体(A)のコモノマー含有量(α)、及び立体規則性指標(P)を求めるために行った方法と同じである。

また、プロピレンと他の α -オレフィンとの共重合体としては、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/1-ブテン/プロピレン共重合体や1-ブテン/プロピレン共重合体等を用いることができる。エチレン/プロピレン共重合体としては、特願平8-288052号や特願平8-313210号に記載してあるものが好ましく用いることができる。

また、エチレン/1-ブテン/プロピレン共重合体としては、特願平9-209210号や特願平9-222356号に記載してあるものが好ましく用いることができる。これらのプロピレンと他の α -オレフィ

ンとの共重合体は、プロピレン連鎖の立体規則性が高く、融点の低い割りに結晶性が高いことが特徴である。

また、プロピレン系重合体（B）のメルトインデックスは、0.1～100 g/min が好ましい。プロピレン系重合体（B）が、共重合体（A）よりも示差走査型熱量計で測定した結晶化温度が低いものでは、本発明の目的の1つである成形性の改良効果が得られない。

また、本発明のプロピレン系樹脂は、55～99重量部の共重合体（A）と45～1重量部のプロピレン系重合体（B）からなることが必要である。共重合体（A）が55重量部未満では、低温ヒートシール特性の改良効果が不十分である。また、プロピレン系重合体（B）が1重量部未満では、成形性の改良効果が得られない。好ましくは、65～98重量部の共重合体（A）と35～2重量部のプロピレン系重合体（B）からなる場合である。さらに好ましくは、75～95重量部の共重合体（A）と25～5重量部のプロピレン系重合体（B）からなる場合である。

また、本発明のプロピレン系樹脂は、示差走査型熱量計で測定した共重合体（A）の結晶化温度（ T_{ca} °C）とプロピレン系重合体（B）の結晶化温度（ T_{cb} °C）が下記の関係式を満たすことが好ましい。

$$T_{cb} - T_{ca} \geq 20 \dots (1)$$

さらに好ましくは、

$$T_{cb} - T_{ca} \geq 30 \dots (6)$$

の関係式を満たす場合であり、特に好ましいのは、

$$T_{cb} - T_{ca} \geq 40 \dots (7)$$

の関係式を満たす場合である。

共重合体（A）とプロピレン系重合体（B）の結晶化温度の差が小さいと成形性の改良効果が小さくなる。

また、本発明のプロピレン系樹脂は、プロピレン系重合体（B）につ

いて、示差走査型熱量計で測定した融点 (T_{mb} °C) と結晶化温度 (T_{cb} °C) が下記の関係式を満たすことが好ましい。

$$T_{mb} - T_{cb} \leq 50 \dots (8)$$

さらに好ましくは、

$$T_{mb} - T_{cb} \leq 45 \dots (9)$$

の関係式を満たす場合であり、特に好ましいのは、

$$T_{mb} - T_{cb} \leq 40 \dots (10)$$

の関係式を満たす場合である。

プロピレン系重合体 (B) の融点と結晶化温度の差が小さい方が低温ヒートシール性への悪影響を小さくできる。

また、本発明のプロピレン系樹脂は、昇温分別クロマトグラフにおいて、下記の (1)、(2) 及び (3) の関係を満たすことが好ましい。

(1) 主溶出ピーク温度を T_p とした場合に、($T_p - 5$) °C ~ ($T_p + 5$) °C の温度範囲において溶出する量 ($W(H)_p$) が 65 wt% 以上である。

(2) 0 °C 以下の温度範囲において溶出する量 ($W(H)_0$) が 3 wt% 以下である。

(3) $T_p + 10$ °C 以上温度範囲において溶出する量 ($W(H)_{10}$) が全体の 1 ~ 45 wt% の範囲である。

ここで、 $W(H)_p$ については、さらに好ましい範囲は、70 wt% 以上である。より好ましい範囲は、75 wt% 以上である。特に好ましい範囲は、80 wt% 以上である。 $W(H)_p$ が 65 wt% 未満では、低温ヒートシール性が不十分となり好ましくない。また、 $W(H)_0$ については、さらに好ましい範囲は、2 wt% 以下である。より好ましい範囲は、1.5 wt% 以下である。 $W(H)_0$ が 3 wt% を超えるとアンチブロッキング性が低下し好ましくない。

また、W(H)10 については、さらに好ましい範囲は、2～35wt% である。より好ましい範囲は、3～25wt% である。特に好ましい範囲は、4～20wt%である。1wt%未満では、成形不良減少が起こりやすく、また45wt% を超えると低温ヒートシール性が不十分となり好ましくない。

また、本発明のプロピレン系樹脂は、示差走査型熱量計で測定した結晶化曲線における最高温度側のピークトップ温度が85℃以上であることが好ましい。

ここで、ピークトップ温度については、さらに好ましくは、90℃以上である。より好ましくは、95℃以上である。特に好ましくは、100℃以上である。85℃未満では、成形性の改良効果が小さくなる。

また、本発明のプロピレン系樹脂は、示差走査型熱量計で測定した融解曲線における最低温度側のピークトップ温度が150℃以下であることが好ましい。

ここで、ピークトップ温度については、さらに好ましくは、140℃以下である。より好ましくは、130℃以下である。特に好ましくは、120℃以下である。150℃を越えると、低温ヒートシール性が不十分となる。

〔4〕〔樹脂およびフィルムの製造法〕

また、本発明のプロピレン系樹脂において、共重合体(A') もしくは(A)は、実施例に示すような製造方法で重合して得られるが、これに限定されるものではなく、上記の共重合体 that 得られる製造方法であれば特に制限はない。

製造に使用する触媒は、メタロセン系遷移金属化合物に有機アルミニウム化合物あるいはホウ素化合物等を組み合わせたいわゆるメタロセン触媒が好適である。ここで、メタロセン系遷移金属化合物としては、例えばIVB 族から選ばれる遷移金属化合物、即ちチタニウム、ジルコニウ

ム、ハフニウムに、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、テトラヒドロインデニル基、置換テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基、または置換フルオレニル基が1ないし2個結合しているか、あるいはこれらのうちの二つの基が共有結合で架橋したものが結合しており、他に水素原子、酸素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アセチルアセトナート基、カルボニル基、窒素、酸素、硫黄、燐、珪素を含む配位子を有するものが挙げられる。

また、有機アルミニウム化合物としては各種アルミノキサン化合物が用いられる。特にメチルアルミノキサンが好適である。その他にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムジクロリド等の有機アルミニウム化合物と組み合わせて使用してもよい。

また、イオン化剤としてホウ素化合物が好適に用いることができる。ホウ素化合物としては、トリエチルアンモニウムテトラフェニルボレートのようなトリアルキル置換アンモニウム塩、あるいはN, N-ジメチルテトラフェニルボレートのようなN, N-ジアルキルアニリウム塩、トリスペンタフルオロフェニルホウ素のようなフェニルホウ素化合物が挙げられる。

これらのメタロセン触媒及び／又は有機アルミニウム化合物は何らかの担体に担持させて使用することもできる。この場合、担体としてはスチレン等の有機化合物やシリカ、アルミナ等の無機化合物が挙げられる。

また、予め少量の α -オレフィン、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、さらには炭素数5以上の α -オレフィン等で予備重合を行ってから使用することもできる。

プロピレンとエチレンもしくは炭素数4から20の α -オレフィンと

の共重合すなわち (A') 成分、或いはプロピレンと炭素数が 5 以上の α -オレフィンとの共重合すなわち (A) 成分は、特に制限されることはなく、塊状重合、溶液重合、気相重合、懸濁重合等いずれの方法でもよいし、バッチ式、連続式のいずれでもよい。

反応系への各モノマーの供給方法は特に制限されることはなく、様々な方法で行うことが出来る。反応系中の各モノマー量比は必ずしも経時的に一定である必要はなく、例えば、各モノマーを一定の混合比で供給する方法で行うこともできるし、供給するモノマーの混合比を経時的に変化させる方法で行うこともできる。また、共重合反応性比を考慮してモノマーのいずれかを分割添加する方法で行うこともできる。また、モノマーの量比が一定の混合ガスを連続的に反応系内に導入し、余剰のガスを排出弁にて連続的に排出することで反応系中の各モノマーの量比を一定に保つ方法で行うこともできる。さらに、分子量調節剤として水素を用いて行うこともできる。

重合条件は、特に制限されることはなく、公知の方法と同様の条件を用いることができる。例えば、重合温度は通常、 $-50 \sim 250^{\circ}\text{C}$ の温度であり、好ましくは $0 \sim 150^{\circ}\text{C}$ である。重合圧力は常圧から $300 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ の範囲である。また、重合時間は 1 分から 10 時間程度である。

また、本発明のプロピレン系樹脂において、プロピレン系重合体 (B') もしくは (B) は、実施例に示すような製造方法で重合して得られるが、これに限定されるものではなく、上記のプロピレン系重合体得られる製造方法であれば特に制限はない。

製造に使用する触媒は、例えば、マグネシウム、チタン、及びハロゲンを必須成分とする固体触媒成分、有機アルミニウム化合物などの有機金属化合物触媒成分、及びシラン化合物などの電子供与体化合物触媒成

分から形成される触媒が好適に使用できる。また、前記のメタロセン系遷移金属化合物に有機アルミニウム化合物あるいはホウ素化合物等を組み合わせたいわゆるメタロセン触媒も好適に使用できる。

重合条件は、特に制限されることはなく、公知の方法と同様の条件を用いることができる。例えば、重合温度は20～150℃、重合圧力は大気圧～40 kg/cm² Gの範囲である。また、重合時間は1分から10時間程度である。さらに、分子量調節剤として水素を用いて行うこともできる。また、エチレン、1-ブテン、炭素数が5以上の α -オレフィン等のモノマーを必要に応じて共重合させてもよい。

また、本発明のプロピレン系樹脂は、共重合体(A')もしくは(A)とプロピレン系重合体(B')もしくは(B)を配合することによって得られるが、配合については特に制限はされず、任意の方法で行うことができる。以下の実施例においては、共重合体(A')もしくは(A)とプロピレン系重合体(B')もしくは(B)を別々に製造し、その後配合する方法により得ているが、製造方法はこれに限るものではない。例えば、一段目の反応槽においてプロピレン系重合体(B)を重合し、これを二段目の反応槽に移送し、さらにプロピレンと炭素数が5以上の α -オレフィンとを重合させる方法で得ることもできる。この場合、一段目と二段目で触媒を同一のものにする必要はなく、それぞれに相応しい触媒を任意に使用することができる。

また、本発明のプロピレン系樹脂には、常用される酸化防止剤、中和剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤または耐電防止剤などを必要に応じて配合することができる。

また、本発明のプロピレン系樹脂は、溶融押出成形法によりフィルムに製膜できる。例えば、Tダイキャスト製膜法において、引取速度が50 m/minまたはこれ以上の高速製膜条件においても、厚みが10～500 μ m

のフィルムの製膜に好適に使用できる。また、前述した好ましい特性を有することから、共押出製膜法による積層フィルムの製造に際して、その少なくとも一層としても好適に使用できる。

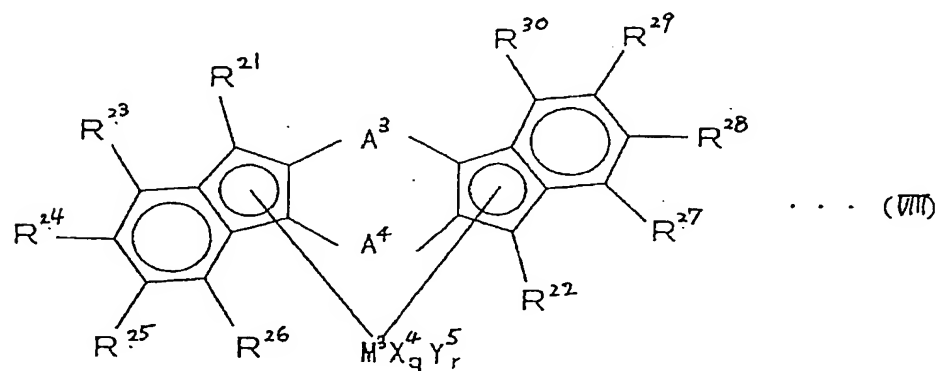
製膜法は大型製膜機により高速製膜が実施されるＴダイキャスト製膜法が好ましいが、特にこれに限らず、熔融押出成形法によりフィルムを製造する方法であれば、どのような製膜法においても本発明のプロピレン系樹脂は好適に使用できる。

〔VIII〕 第八発明

第八発明は、オレフィン類重合用触媒として有用な二重架橋型配位子を有する新規な遷移金属化合物、該遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物からなるオレフィン類重合用触媒及びオレフィン系重合体の製造方法である。以下、本発明の遷移金属化合物〔I〕、該遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物からなるオレフィン重合用触媒〔I I〕及びオレフィン系重合体の製造方法〔I I I〕について詳細に説明する。

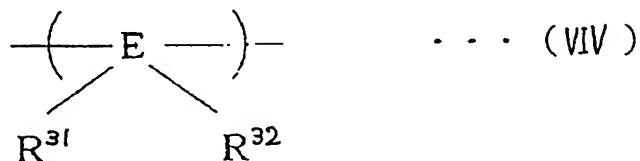
〔I〕 遷移金属化合物

本発明の遷移金属化合物は下記一般式（VIII）で表される構造を有する二重架橋型の周期律表第3～10族またはランタノイド系列の遷移金属化合物である。



[式中、 A^3 , A^4 はそれぞれ第14族 (C, Si, Ge, Sn) からなる架橋を示しそれらは互いに同一でも異なってもよい。 X^4 は σ 結合性または π 結合性の配位子を示し、 X^4 が複数ある場合には複数の X^4 は同じでも異なってもよい。 Y^5 はルイス塩基を示し Y^5 が複数ある場合、複数の Y^5 は同じでも異なってもよい。また Y^5 は他の Y^5 や X^4 と架橋していてもよい。 q は1～5の整数で [$(M^3$ の原子価) - 2] を示し、 r は0～3の整数である。 R^{21} 乃至 R^{30} はそれぞれ素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、珪素含有基またはヘテロ原子含有基を示す。 M^3 は周期律表第3～10族またはランタノイド系列の金属元素である。]

前記一般式(VIII)において A^3 , A^4 はそれぞれ第14族 (C, Si, Ge, Sn) からなる架橋基を示しそれらは互いに同一でも異なってもよい。 A^3 , A^4 としては、例えば下記一般式(VIV) で表される架橋基が挙げられる。



(EはC, Si, Ge, Snを示し、 R^{31} 及び R^{32} はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基または炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基でそれらは互いに同一でも異なっても良

く、また互いに結合して環を形成していてもよい。)

一般式(VIV)におけるハロゲン原子としては、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。炭素数1～20の炭化水素基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基などのアルキル基や、ビニル基、プロペニル基、シクロヘキセニル基などのアルケニル基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基などのアリアルアルキル基；フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、メチルナフチル基、アントラセニル基、フェナントニル基などのアリアル基が挙げられる。なかでもメチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基やフェニル基などのアリアル基が好ましい。炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭化水素基にハロゲン原子が置換したハロゲン化炭化水素基が挙げられる。なかでもトリフルオロメチル基、トリクロロメチル基などハロゲン化アルキル基が好ましい。

一般式(VIV)における炭素原子からなる架橋基の具体例としては、メチレン基、ジメチルメチレン基、；エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、シクロヘキシリデン基等のアルキリデン基；1,1-シクロヘキシレン基、ビニリデン基が挙げられる。珪素原子からなる架橋基の具体例としては、メチルシリレン基、ジメチルシリレン基、ジエチルシリレン基、ジ(n-プロピル)シリレン基、ジ(i-プロピル)シリレン基、ジ(シクロヘキシル)シリレン等のアルキルシリレン基；メチルフェニルシリレン基、エチルフェニルシリレン基等のアルキルアリアルシリレン基；、ジフェニルシリレン基、ジ(p-トリル)シリレン基、ジ(p-クロロフェニル)シリレン基等のアリアルシリレン基が挙げられる。ゲルマニウム原子からなる架橋基の具体例としては、前記

珪素原子からなる架橋基の珪素原子をゲルマニウム原子に置換したゲルミレン基が挙げられる。

錫原子からなる架橋基の具体例としては、前記珪素原子からなる架橋基の珪素原子を錫原子に置換したスタニレン基が挙げられる。 A^3 , A^4 としては、炭素原子からなる架橋基または珪素原子からなる架橋基が好ましい。

X^4 は σ 結合性または π 結合性の配位子であり、 σ 結合性の配位子としてはハロゲン原子、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のアルコキシ基、炭素数 6～20 のアリールオキシ基、炭素数 1～20 のアミド基、炭素数 1～20 の珪素含有基、炭素数 1～20 のホスフィド基、炭素数 1～20 のスルフィド基、炭素数 1～20 のスルホキシド基及び炭素数 1～20 のアシル基などが挙げられ、なかでもハロゲン原子、炭素数 1～20 の炭化水素基が好ましい。ハロゲン原子、炭素数 1～20 の炭化水素基の具体例としては、前記と同様である。炭素数 1～20 のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基、メチルフェノキシ基、ジメチルフェノキシ基、ナフトキシ基等のアリロキシ基が挙げられる。炭素数 6～20 のアリールオキシ基としては、フェニルメトキシ基、フェニルエトキシ基等が挙げられる。炭素数 1～20 のアミド基としては、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジプロピルアミド基、ジブチルアミド基、ジシクロヘキシルアミド基、メチルエチルアミド基等のアルキルアミド基や、ジビニルアミド基、ジプロペニルアミド基、ジシクロヘキセニルアミド基などのアルケニルアミド基；ジベンジルアミド基、フェニルエチルアミド基、フェニルプロピルアミド基などのアリールアルキルアミド基；ジフェニルアミド基、ジナフチルアミド基などのアリー

ルアミド基が挙げられる。炭素数1～20の珪素含有基としては、メチルシリル基、フェニルシリル基などのモノ炭化水素置換シリル基；ジメチルシリル基、ジフェニルシリル基などのジ炭化水素置換シリル基；トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、メチルフェニルジシリル基、トリトリルシリル基、トリナフチルシリル基などのトリ炭化水素置換シリル基；トリメチルシリルエーテル基などの炭化水素置換シリル基のシリルエーテル基；トリメチルシリルメチル基などのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニル基などのケイ素置換アリール基などが挙げられる。なかでもトリメチルシリル基、フェネチルジメチルシリル基などが好ましい。炭素数1～20の硫黄基としては、メチルスルフィド基、エチルスルフィド基、プロピルスルフィド基、ブチルスルフィド基、ヘキシルスルフィド基、シクロヘキシルスルフィド基、オクチルスルフィド基などのアルキルスルフィド基や、ビニルスルフィド基、プロペニルスルフィド基、シクロヘキセニルスルフィド基などのアルケニルスルフィド基；ベンジルスルフィド基、フェニルエチルスルフィド基、フェニルプロピルスルフィド基などのアリールアルキルスルフィド基；フェニルスルフィド基、トリルスルフィド基、ジメチルフェニルスルフィド基、トリメチルフェニルスルフィド基、エチルフェニルスルフィド基、プロピルフェニルスルフィド基、ビフェニルスルフィド基、ナフチルスルフィド基、メチルナフチルスルフィド基、アントラセニルスルフィド基、フェナントニルスルフィド基などのアリールスルフィド基が挙げられる。炭素数1～20の硫黄基としては、メチルスルホキシド基、メチルスルホキシド基、プロピルスルホキシド基、ブチルスルホキシド基、ヘキシルスルホキシド基、シクロヘキシルスルホキシド基、オクチルスルホキシド基な

どのアルキルスルホキシド基や、ビニルスルホキシド基、プロペニルスルホキシド基、シクロヘキセニルスルホキシド基などのアルケニルスルホキシド基；ベンジルスルホキシド基、フェニルエチルスルホキシド基、フェニルプロピルスルホキシド基などのアリールアルキルスルホキシド基；フェニルスルホキシド基、トリルスルホキシド基、ジメチルフェニルスルホキシド基、トリメチルフェニルスルホキシド基、エチルフェニルスルホキシド基、プロピルフェニルスルホキシド基、ビフェニルスルホキシド基、ナフチルスルホキシド基、メチルナフチルスルホキシド基、アントラセニルスルホキシド基、フェナントニルスルホキシド基などのアリールスルホキシド基が挙げられる。炭素数1～20のアシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、パルミトイル基、テアロイル基、オレオイル基等のアルキルアシル基；、ベンゾイル基、トルオイル基、サリチロイル基、シンナモイル基、ナフトイル基、フタロイル基等のアリールアシル基；シュウ酸。マロン酸、コハク酸等のジカルボン酸からそれぞれ誘導されるオキサリル基、マロニル基、スクシニル基等が挙げられる。

π 結合性の配位子の具体例としては、炭素数4～20の共役ジエン結合を有する化合物、炭素数5～20の非共役ジエン結合を有する化合物などが挙げられる。炭素数4～20の共役ジエン結合を有する化合物としては、1, 3-ブタジイソプレン、クロロプレン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、1, 3, 5-ヘキサトリエン、1, 3-ヘプタジエン、1, 3, 6-ヘプタトリエン、1, 4-ジフェニルブタジエン等が挙げられる。炭素数5～20の非共役ジエン結合を有する化合物としては、1, 4-ペンタジエン、1, 4-ヘキサジエン等が挙げられる。

X^4 における σ 結合性の配位子は M^3 と反応し易いという特徴が

ある。一方 π 結合性の配位子は活性が高くなるという特徴がある。

Y^5 はルイス塩基を示し、 Y^5 が複数ある場合、複数の Y^5 は同じでも異なっているもよい。また、 Y^5 は他の Y^5 や X^4 と架橋していてもよい。また場合によっては、 Y^5 は前記一般式(VIII)のシクロペンタジエニル環と架橋していてもよい。 Y^5 としてはアミン、エーテル、ホスフィン、チオエーテルなどが挙げられる。アミンとしては、炭素数1～20のアミンが挙げられ、具体的には、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、シクロヘキシルアミン、メチルエチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、メチルエチルアミン等のアルキルアミンや、ビニルアミン、プロペニルアミン、シクロヘキセニルアミン、ジビニルアミン、ジプロペニルアミン、ジシクロヘキセニルアミンなどのアルケニルアミン；フェニルアミン、フェニルエチルアミン、フェニルプロピルアミンなどのアリールアルキルアミン；ジフェニルアミン、ジナフチルアミンなどのアリールアミンが挙げられる。エーテルとしては、メチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、イソブチルエーテル、 n -アミルエーテル、イソアミルエーテル等の脂肪族単一エーテル化合物；メチルエチルエーテル、メチルプロピルエーテル、メチルイソプロピルエーテル、メチル- n -アミルエーテル、メチルイソアミルエーテル、エチルプロピルエーテル、エチルイソプロピルエーテル、エチルブチルエーテル、エチルイソブチルエーテル、エチル- n -アミルエーテル、エチルイソアミルエーテル等の脂肪族混成エーテル化合物；ビニルエーテル、アリルエーテル、メチルビニルエーテル、メチルアリルエーテル、エチルビニルエーテル、エチルアリルエーテル等の脂肪族不飽和エーテル化合物；

アニソール、フェネトール、フェニルエーテル、ベンジルエーテル、フェニルベンジルエーテル、 α -ナフチルエーテル、 β -ナフチルエーテル等の芳香族エーテル化合物、酸化エチレン、酸化プロピレン、酸化トリメチレン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサン等の環式エーテル化合物が挙げられる。ホスフィンとしては、炭素数1～20のホスフィンが挙げられる。具体的には、メチルホスフィン、エチルホスフィン、プロピルホスフィン、ブチルホスフィン、ヘキシルホスフィン、シクロヘキシルホスフィン、オクチルホスフィンなどのモノ炭化水素置換ホスフィン；ジメチルホスフィン、ジエチルホスフィン、ジプロピルホスフィン、ジブチルホスフィン、ジヘキシルホスフィン、ジシクロヘキシルホスフィン、ジオクチルホスフィンなどのジ炭化水素置換ホスフィン；ジメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリヘキシルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリオクチルホスフィンなどのトリ炭化水素置換ホスフィン等のアルキルホスフィンや、ビニルホスフィン、プロペニルホスフィン、クロヘキセニルホスフィンなどのモノアルケニルホスフィンやリンの水素原子をアルケニルが2個置換したジアルケニルホスフィン；リンの水素原子をアルケニルが3個置換したトリアルケニルホスフィン；ベンジルホスフィン、フェニルエチルホスフィン、フェニルプロピルホスフィンなどのアリールアルキルホスフィン；リンの水素原子をアリールまたはアルケニルが3個置換したジアリールアルキルホスフィンまたはアリールジアルキルホスフィン；フェニルホスフィン、トリルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン、トリメチルフェニルホスフィン、エチルフェニルホスフィン、プロピルフェニルホスフィン、ビフェニルホスフィン、ナフチルホスフィン、メチルナフチルホスフィン、アントラセニルホスフィン、フェナントニルホスフィン；リ

ンの水素原子をアルキルアリールが2個置換したジ（アルキルアリール）ホスフィン；リンの水素原子をアルキルアリールが3個置換したトリ（アルキルアリール）ホスフィンなどのアリールホスフィンが挙げられる。チオエーテルとしては、前記のスルフィドが挙げられる。

R^{21} 乃至 R^{30} はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水基、珪素含有基またはヘテロ原子含有基を示し、ハロゲン原子としては、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。炭素数1～20の炭化水素基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基などのアルキル基や、フェニル基、ナフチル基などのアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基などのアリールアルキル基；トリル基、キシリル基などのアルキルアリール基などが挙げられる。珪素含有基としては、炭素数1～20の珪素含有基が挙げられ、具体的には、トリメチルシリル基、トリメチルシリルメチル基、トリフェニルシリル基等が挙げられる。ヘテロ原子含有基としては、炭素数1～20のヘテロ原子含有基が挙げられ、具体的には、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基などの窒素含有基や、フェニルスルフィド基、メチルスルフィド基等の硫黄含有基；ジメチルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基などの燐含有基；メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基などの酸素含有基などが挙げられる。 R^{21} 乃至 R^{30} としては、水素原子または炭素数1～20の炭化水素基が好ましい。

M^3 は周期律表第3～10族またはランタノイド系列の金属元素を示し、具体例を例示すれば、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、コバルト、パラジウムおよ

びランタノイド系金属などが挙げられる。 M^3 としては、周期律表第4族の金属元素が活性が高くなるので好ましい。

前記一般式(VIII)で表される遷移金属化合物の好ましい一典型例を挙げれば、〔式中、 A^3 , A^4 はそれぞれ炭素原子または珪素原子からなる架橋基を示しそれらは互いに同一でも異なってもよい。 X^4 は σ 結合性または π 結合性の配位子を示し、 X^4 が複数ある場合には複数の X^4 は同じでも異なってもよい。 Y^5 はルイス塩基を示し Y^5 が複数ある場合、複数の Y^3 は同じでも異なってもよい。また Y^5 は他の Y^5 や X^4 と架橋していてもよい。 q は1～5の整数で〔 $(M^3$ の原子価) - 2〕を示し、 r は0～3の整数である。 R^{21} 乃至 R^{30} はそれぞれ水素原子または炭素数1～20の炭化水素基を示す。 M^3 は周期律表第4族の金属元素である。〕が挙げられる。

前記一般式(VIII)で表される遷移金属化合物の具体例としては、周期律表第4族の例を示せば、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (3 -メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (3 -エチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (3 -イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (3 -トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (3 -ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1,

2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (4-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、 (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (4, 7-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、 (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (5, 6-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、 (1, 2'-フェニルメチルシリレン) (2, 1'-フェニルメチルシリレン) ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、 (1, 2'-フェニルメチルシリレン) (2, 1'-フェニルメチルシリレン) ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、 (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、 (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、 (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) ビス (3-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、 (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) ビス (3-n-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、 (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、 (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) ビス (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、 (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) ビス (3-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、 (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン) ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、 (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン) ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、 (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン) ビス (3-イソプロピルイン

デニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン) ビス (3-n-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン) ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン) ビス (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-メチレン) ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-メチレン) ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-メチレン) ビス (3-n-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-メチレン) ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-メチレン) ビス (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド等、及びこれらの化合物におけるジルコニウムをチタンまたはハフニウムに置換したものを挙げることができるがこれらに限定されるものではない。また4族以外の他の族またはランタノイド系列の金属元素の類似化合物であってもよい。好ましくは、周期律表第4族の遷移金属化合物であり、中でもジルコニウムの化合物が好ましい。

[11] オレフィン重合用触媒

本発明のオレフィン重合用触媒は、(A) 前記の一般式(VIII)で表される周期律表第3~10族またはランタノイド系列の遷移金属化合物及び(B) 該(A)成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物及び必要に応じて(C) 有機アルミニウム化合物からなる。

本発明の重合用触媒においては、(A)成分と(A)成分の遷移金属

化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物が
用いられる。

この（Ｂ）成分としては、（Ｂ－１）（Ａ）成分の遷移金属化合物と
反応してイオン性の錯体を形成するイオン性化合物、（Ｂ－２）アルミ
ノキサンまたは（Ｂ－３）ルイス酸を、重合活性が高く、触媒コストを
低減できる点から好ましく挙げることができる。

上記（Ｂ－１）成分としては、前記（Ａ）成分の遷移金属化合物と反
応して、イオン性の錯体を形成するイオン性化合物であれば、いずれの
ものでも使用でき、第一発明において（Ｂ－１）成分としてのべたもの
が挙げられる。

この（Ｂ－１）成分である、該（Ａ）成分の遷移金属化合物と反応し
てイオン性の錯体を形成するイオン性化合物は一種用いてもよく、また
二種以上を組み合わせて用いてもよい。

一方、（Ｂ－２）成分のアルミノキサンとしては、いずれのものでも
使用でき、第一発明において（Ｂ－２）成分としてのべたものが挙げら
れる。これらのアルミノキサンは一種用いてもよく、二種以上を組み合
わせて用いてもよい。

（Ｂ－３）成分のルイス酸については特に制限はなく、有機化合物で
も固体状無機化合物でもよい。有機化合物としては、硼素化合物やアル
ミニウム化合物などが、無機化合物としてはマグネシウム化合物、アル
ミニウム化合物などが効率的に活性点を形成できる点から好ましく用い
られる。該アルミニウム化合物としては例えばビス（２，６－ジ－ｔ－
ブチル－４－メチルフェノキシ）アルミニウムメチル，（１，１－ビ
２－ナフトキシ）アルミニウムメチルなどが、マグネシウム化合物とし
ては例えば塩化マグネシウム，ジエトキシマグネシウムなどが、アルミ
ニウム化合物としては酸化アルミニウム，塩化アルミニウムなどが、硼

素化合物としては例えばトリフェニル硼素, トリス (ペンタフルオロフェニル) 硼素, トリス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] 硼素, トリス [(4-フルオロメチル) フェニル] 硼素, トリメチル硼素, トリエチル硼素, トリ-n-ブチル硼素, トリス (フルオロメチル) 硼素, トリス (ペンタフルオロエチル) 硼素, トリス (ノナフルオロブチル) 硼素, トリス (2, 4, 6-トリフルオロフェニル) 硼素, トリス (3, 5-ジフルオロ) 硼素, トリス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] 硼素, ビス (ペンタフルオロフェニル) フルオロ硼素, ジフェニルフルオロ硼素, ビス (ペンタフルオロフェニル) クロロ硼素, ジメチルフルオロ硼素, ジエチルフルオロ硼素, ジ-n-ブチルフルオロ硼素, ペンタフルオロフェニルジフルオロ硼素, フェニルジフルオロ硼素, ペンタフルオロフェニルジクロロ硼素, メチルジフルオロ硼素, エチルジフルオロ硼素, n-ブチルジフルオロ硼素などが挙げられる。

これらのルイス酸は一種用いてもよく、また二種以上を組み合わせてもよい。

本発明の重合用触媒における (A) 触媒成分と (B) 触媒成分との使用割合は、(B) 触媒成分として (B-1) 化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは 10 : 1 ~ 1 : 100、より好ましくは 2 : 1 ~ 1 : 10 の範囲が望ましく、上記範囲を逸脱する場合は、単位重量ポリマーあたりの触媒コストが高くなり、実用的でない。また (B-2) 化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは 1 : 1 ~ 1 : 1000000、より好ましくは 1 : 10 ~ 1 : 10000 の範囲が望ましい。この範囲を逸脱する場合は単位重量ポリマーあたりの触媒コストが高くなり、実用的でない。

前記 (A) 触媒成分と (B-3) 触媒成分との使用割合は、モル比で、

好ましくは10 : 1 ~ 1 : 2000、より好ましくは5 : 1 ~ 1 : 1000、さらに好ましくは2 : 1 ~ 1 : 500の範囲が望ましく、この範囲を逸脱する場合は単位重量ポリマーあたりの触媒コストが高くなり、実用的でない。また、触媒成分(B)としては(B-1)、(B-2)、(B-3)などを単独または二種以上組み合わせて用いることもできる。

本発明の重合用触媒は、前記の(A)成分及び(B)成分を主成分として含有するものであってもよいし、また、(A)成分、(B)成分及び(C)有機アルミニウム化合物を主成分として含有するものであってもよい。

ここで、(C)成分の有機アルミニウム化合物としては、第一発明において(C)成分としてのべたものが挙げられる。

これらの有機アルミニウム化合物は一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。

前記(A)触媒成分と(C)触媒成分との使用割合は、モル比で好ましくは1 : 1 ~ 1 : 10000、より好ましくは1 : 5 ~ 1 : 2000、さらに好ましくは1 : 10ないし1 : 1000の範囲が望ましい。該(C)触媒成分を用いることにより、遷移金属当たりの重合活性を向上させることができるが、あまり多い場合、特に上記範囲を逸脱する時は有機アルミニウム化合物が無駄になるとともに、重合体中に多量に残存し、また少ない場合は十分な触媒活性が得られず、好ましくない場合がある。

また、本発明においては各成分接触に際し、または接触後、ポリエチレン、ポリプロピレン等の重合体、シリカ、アルミナ等の無機酸化物を共存または接触させてもよい。担体に担持するにあたっては、ポリマー上に担持するのが好ましく、このような担体ポリマーとしては、その粒径は1 ~ 300 μm 、好ましくは10 ~ 200 μm 、より好ましくは20 ~ 100 μm である。この粒径が1 μm よりも小さいと重合体中の微

紛が増大し、 $300\mu\text{m}$ を超えるものであると重合体中の粗大粒子が増大し、嵩密度の低下や製造工程でのホッパーのつまりの原因となる。この場合の担体の比表面積は、 $1\sim 1,000\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $50\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ であり、細孔容積は $0.1\sim 5\text{m}^3/\text{g}$ 、好ましくは $0.3\sim 3\text{m}^3/\text{g}$ である。

接触は、窒素等の不活性気体中、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレン等の炭化水素中に行なってもよい。各成分の添加または接触は、重合温度下で行うことができることはもちろん、 $-30^\circ\text{C}\sim$ 各溶媒の沸点、特に室温から溶媒の沸点の間で行なうのが好ましい。

〔I I I〕オレフィン重合体の製造方法

本発明のオレフィン重合体の製造方法は前記(A)成分の一般式(VIII)で表される周期律表第3～10族またはランタノイド系列の遷移金属化合物、(B)該(A)成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物及び必要に応じて(C)有機アルミニウム化合物を接触してなるオレフィン重合用触媒の存在下、オレフィンを単独重合または共重合させることを特徴とする重合体の製造方法である。なお、(C)有機アルミニウム化合物としては、前記一般式(VII)で表される化合物が用いられるが、好ましくは、トリアルキルアルミニウム化合物である。中でも、トリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好ましい。本発明のオレフィン重合体の製造方法においては、(C)有機アルミニウム化合物は予め(A)成分及び/又は(B)成分と接触させて用いてもよいし、反応器中に(C)成分を投入しておき(A)成分、(B)成分と接触させて用いてもよい。(C)成分の用いる量は前記のオレフィン重合用触媒と同様である。本発明のオレフィン重合体の製造方法によると、上述した重合用触媒を用いて、オレフィン類の単独

重合、またはオレフィンと他のオレフィン類及び／または他の単量体との共重合（つまり、異種のオレフィン類相互との共重合、オレフィン類と他の単量体との共重合、或いは異種のオレフィン類相互と他の単量体との共重合）を好適に行うことができる。

該オレフィン類については特に制限はないが、炭素数2～20の α -オレフィンが好ましい。この α -オレフィンとしては、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、4-フェニル-1-ブテン、6-フェニル-1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、5-メチル-1-ヘキセン、3, 3-ジメチル-1-ペンテン、3, 4-ジメチル-1-ペンテン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキサン等の α -オレフィン類、1, 3-ブタジエン、1, 4-ペンタジエン、1, 5-ヘキサジエン等のジエン類、ヘキサフルオロプロペン、テトラフルオロエチレン、2-フルオロプロペン、フルオロエチレン、1, 1-ジフルオロエチレン、3-フルオロプロペン、トリフルオロエチレン、3, 4-ジクロロ-1-ブテン等のハロン置換 α -オレフィン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン、5-メチルノルボルネン、5-エチルノルボルネン、5-プロピルノルボルネン、5, 6-ジメチルノルボルネン、5-ベンジルノルボルネン等の環状オレフィン類、スチレン系としては、スチレン、p-メチルスチレン、p-エチルスチレン、p-プロピルスチレン、p-イソプロピルスチレン、p-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-フェニルスチレン、o-メチルスチレン、o-エチルスチレン、o-プロピルスチレン、o-イソプロピルスチレン、m-メチルスチレン、m-エチルスチレン、m-イソプロピルスチレン、m-ブチルスチレン、メシチルス

チレン、2, 4-ジメチルスチレン、2, 5-ジメチルスチレン、3, 5-ジメチルスチレン等のアルキルスチレン類、p-メトキシスチレン、o-メトキシスチレン、m-メトキシスチレン等のアルコキシスチレン類、p-クロロスチレン、m-クロロスチレン、o-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、m-ブロモスチレン、o-ブロモスチレン、p-フルオロスチレン、m-フルオロスチレン、o-フルオロスチレン、o-メチル-p-フルオロスチレン等のハロゲン化スチレン、更にはトリメチルシリルスチレン、ビニル安息香酸エステル、ジビニルベンゼン等が挙げられる。また、上述した他のオレフィン類についても、上記オレフィン類の中から適宜選定すれば良い。

本発明においては、上記オレフィン類は一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせてもよい。二種以上のオレフィンの共重合を行う場合、上記オレフィン類を任意に組み合わせることができる。

また、本発明においては、上記オレフィン類と他の単量体とを共重合させてもよく、この際用いられる他の単量体としては、例えばブタジエン、イソプレン、1, 4-ペンタジエン、1, 5-ヘキサジエンなどの鎖状ジオレフィン類、ノルボルネン、1, 4, 5, 8-ジメタノー1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-ノルボルネン等の多環状オレフィン類、ノルボルナジエン、5-エチリデンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエンなどの環状ジオレフィン類、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチルなどの不飽和エステル類などを挙げる事ができる。

本発明においては、このオレフィン類として、特にプロピレンが好適である。

また、オレフィン類を重合させる方法については特に制限はなく、スラリー重合法、溶液重合法、気相重合法、塊状重合法、懸濁重合法など、

任意の重合法を採用する事ができる。

重合溶媒を用いる場合には、その溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、シクロヘキサン、塩化メチレン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン等の炭化水素類やハロゲン化炭化水素類などが挙げられる。これらは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、重合に用いるモノマーもその種類によっては使用することができる。

また、重合反応における触媒の使用量は、溶媒1リットル当たり、[A]成分が、通常0.5～100マイクロモル、好ましくは2～25マイクロモルの範囲になるように選ぶのが重合活性および反応器効率の面から有利である。

重合条件については、圧力は、通常、常圧～2000kg/cm²Gの範囲が選択される。また、反応温度は、通常-50℃～250℃の範囲である。重合体の分子量の調節方法としては、各触媒成分の種類、使用量、重合温度の選択および水素の導入などが挙げられる。

さらに、本発明におけるオレフィンの重合時には、上記触媒を用いて予備重合を行うことができる。この予備重合は、固体触媒成分に少量のオレフィンを接触させて行うことができ、この場合の反応温度は、-20～100℃、好ましくは-10～70℃、特に好ましくは0～50℃である。また、この予備重合に際して用いる溶媒としては、不活性化炭化水素、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、モノマーが用いられるが、特に脂肪族炭化水素が好ましい。この予備重合を無溶媒で行うこともできる。また、予備重合生成物は、その極限粘度 $[\eta]$ （135℃、デカリン中での測定）が0.2デシリットル/g、好ましくは0.5デシリットル/g以上となるように行うのがよく、触媒中の遷移金属成分1ミリモルあたりの予備重合生成物の量が、1～10,000g、好ましくは

10～1,000gとなるように条件を調整することが好ましい。

以下に、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

〔第一発明〕

プロピレン系重合体の評価方法及びフィルムの評価方法について説明する。

(ア) 樹脂特性の評価方法

(1) 極限粘度 [η]

(株) 離合社のVMR-053型自動粘度計を用い、デカリン溶媒中135℃において測定した。

(2) 分子量分布 (M_w/M_n)

明細書本文中に記載した方法に従って測定した。

(3) アイソタクチックペンタッド分率および異常挿入分率の測定

明細書本文中に記載した方法に従って測定した。

(4) 融点 (T_m) 及び結晶化温度 (T_c) の測定

示差走査型熱量計 (パーキン・エルマー社製, DSC-7) を用い、あらかじめ試料10mgを窒素雰囲気下、230℃で3分間溶融した後、10℃/分で0℃まで降温する。このときに得られた結晶化発熱カーブの最大ピークのピークトップを結晶化温度とした。また、さらに0℃で3分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最大ピークのピークトップを融点とした。

(5) 沸騰エーテル抽出量

ソックスレー抽出器を用い、以下の条件で測定した。

抽出試料: 5～6g

試料形状：パウダー状（ペレット化したものは粉砕によりパウダー化して用いる。）

抽出溶媒：ジエチルエーテル

抽出時間：10時間

抽出回数：180回以上

抽出量の算出方法：以下の式により算出する。

$$\left[\text{ジエチルエーテルに抽出された量(g)} / \text{仕込みパウダー重量(g)} \right] \times 100$$

(6) 昇温分別クロマトグラフ (TREF)

以下のようにして、溶出曲線における主溶出ピークのピークトップ温度 T_p (°C)、及びTREFのカラム温度25°Cにおいて充填剤に吸着されないで溶出する成分の量（共重合体全体に対する重量分率W25）を求めた。

(a) 操作法

試料溶液を温度135°Cに調節したTREFカラムに導入し、次いで降温速度5°C/時間にて徐々に25°Cまで降温し、試料を充填剤に吸着させる。その後、昇温速度40°C/時間にてカラムを135°Cまで昇温し、溶出曲線を得る。

(b) 装置構成

TREFカラム : GLサイエンス社製 シリカゲルカラム

(4.6 φ × 150 mm)

フローセル : GLサイエンス社製 光路長1mm KBrセル

送液ポンプ : センシュウ科学社製 SSC-3100ポンプ

バルブオープン : GLサイエンス社製 MODEL 554オープン

(高温型)

TREFオープン : GLサイエンス社製

二系列温調器 : 理学工業社製 REX-C100 温調器
検出器 : 液体クロマトグラフィー用赤外検出器
FOXBORO社製 MIRAN 1A CV

F

10方バルブ : バルコ社製 電動バルブ
ループ : バルコ社製 500マイクロリットルループ

(c) 測定条件

溶媒 : o-ジクロロベンゼン
試料濃度 : 7.5 g/リットル
注入量 : 500マイクロリットル
ポンプ流量 : 2.0ミリリットル/分
検出波数 : 3.41 μ m
カラム充填剤 : クロモソルブ P (30~60メッシュ)
カラム温度分布 : $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 以内

(7) 共重合体中のコモノマー単位 (α -オレフィン単位) の含有量 (α (モル%)) 及び立体規則性指標 (P (モル%))

日本電子社製の JNM-EX400 型 NMR 装置を用い、以下の条件で ^{13}C -NMR スペクトルを測定し、以下の方法により算出した。

試料濃度 : 220 mg/NMR 溶媒 3 ml
NMR 溶媒 : 1,2,4-トリクロロベンゼン/ベンゼン- d_6 (90/10 vol%)
測定温度 : 130 $^{\circ}\text{C}$
パルス幅 : 45 $^{\circ}$
パルス繰り返し時間 : 10 秒
積算回数 : 4000 回

(a) 1-ブテン単位

共重合体中の1-ブテン単位の含有量 (α (モル%)) は、 ^{13}C -NMRで測定したスペクトルから下記式により求めた。

$$\alpha = \frac{(I(2) / 2 + I(4))}{\{I(1) + I(2) + I(3) + I(4) + 2 \times I(9)\}} \times 100$$

また、下記式により共重合体の立体規則性指標 (P (モル%)) を求めた。

$$P = \frac{I(12)}{\{I(12) + I(13) + I(14)\}} \times 100$$

ここで、(1)、(2)・・・はプロピレンと1-ブテンの共重合体について ^{13}C -NMRにより測定したスペクトルのシグナルを示す。また、I(1)、I(2)・・・は各シグナルの強度を示す。プロピレンと1-ブテンの共重合体について ^{13}C -NMRにより測定したスペクトルのシグナルを第1表に示す。

なお、PPP連鎖 $\text{S}\alpha\beta$ 炭素のシグナル強度は、PPP連鎖 $\text{S}\alpha\beta$ 炭素のシグナル強度 (9) のシグナル強度) で代用した。

第 1 表

番号	化学シフト	帰属
(1)	45.7~47.4	PP S $\alpha\alpha$
(2)	43.0~44.9	PB S $\alpha\alpha$
(3)	42.3	PPP S $\alpha\alpha$
(4)	40.3	BB S $\alpha\alpha$
(5)	38.6	PPP T $\alpha\gamma$
(6)	36.0	PPP S $\alpha\beta$, 及び PPP T $\alpha\beta$
(7)	35.5	B単位 T $\beta\beta$
(8)	31.6	PPP T $\beta\gamma$
(9)	30.6	PPP S $\alpha\beta$
(10)	28.6~29.8	P単位 T $\beta\beta$
(11)	27.8~28.4	B単位 側鎖メチレン炭素
(12)	21.2~22.7	P $\beta\beta$ PPP (mm), PPB (mm), BPB (mm)
(13)	20.6~21.2	P $\beta\beta$ PPP (mr), PPB (mr), BPB (mr) PPB (rr), BPB (rr)
(14)	19.8~20.6	P $\beta\beta$ PPP (rr)
(15)	17.6	P $\alpha\beta$
(16)	17.2	P $\alpha\gamma$
(17)	11.1	B単位 側鎖メチル炭素

注) Bは1-ブテン単位を示す

(8) 引張弾性率

プロピレン系重合体をプレス成形して試験片を作製し、J I S K 7 1 1 3 に準拠し、以下の条件で引張試験により測定した。

クロスヘッド速度：5 0 mm/分

試験片形状：J I S 2 号ダンベル試験片，厚み 1 mm

(9) アイゾット衝撃強度

上記と同様に作製した、厚さ 3 mm の試験片を用い、J I S K 7 1 1 0 に準拠した試験により 2 3 °C において測定した。

(10) 透明性

上記と同様の試験片について、目視にて測定した。透明性の評価基準は、透明性が良好であるものを○、透明性がやや劣るものを△とした。

(11) 内部ヘイズ

プロピレン系重合体をプレス成形して厚さ 1 mm の試験片を作製し、表面の散乱を除去するために、試験片表面にシリコンオイル（信越シリコン社製，K F 5 6）を塗布した後、J I S K 7 1 0 5 に準拠したヘイズ測定を行った。

(イ) フィルムの成形方法

後述する実施例及び比較例で得たプロピレン系重合体組成物から、塚田樹機製作所製 2 0 mm φ 成形機を用い、膜厚 5 0 μ m のフィルムを以下の成形条件で製膜した。

T ダイ出口樹脂温度：1 9 2 °C

引取速度：6. 0 m/分

チルロール温度：4 0 °C

チルロール：鏡面

(ウ) フィルムの品質の評価方法

フィルムの品質は製膜後、 $40^{\circ}\text{C} \times 24$ 時間のエージング処理を行った後、温度 $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $50 \pm 10\%$ で、16時間以上状態調節した後、同じ温度、同じ湿度条件下にて測定を行った。

(1) 引張弾性率

JIS K-7127に準拠し、以下に示す条件で引張り試験により測定した。

クロスヘッド速度： $500\text{ mm}/\text{分}$

ロードセル： 15 kg

測定方向：マシン方向 (MD方向)

(2) 耐衝撃性

東洋精機製作所製フィルムインパクトテスターにおいて、 $1/2$ インチ衝撃ヘッドを用いた衝撃破壊強度により評価した。

(3) ヘイズ

JIS K-7105に準拠した試験により評価した。

(4) ヒートシール温度

JIS Z-1707に準拠して測定した。融着条件を以下に記す。
なおヒートシールバーの温度は表面温度計により校正されている。シール後、室温で一昼夜放置し、その後室温で剥離速度を $200\text{ mm}/\text{分}$ にしてT型剥離法で剥離強度を測定した。ヒートシール温度は剥離強度が $300\text{ g}/15\text{ mm}$ になる温度をシール強度-剥離強度曲線から計算して求めた。

シール時間： 2 秒間

シール面積： $15 \times 10\text{ mm}$

シール圧力： $5.3\text{ kg}/\text{cm}^2$

シール温度：ヒートシール温度を内挿できるように数点を測定

〔実施例 I - 1〕

①触媒の調製

(1) (1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (3 -メチルインデン) の製造

窒素気流下、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (インデン) 1.12 g (3.94 ミリモル) を脱水エーテル 50 ミリリットルに溶かした。-78℃に冷却し、n -ブチルリチウム 1.57 モル/リットル濃度のヘキサン溶液 5.01 ミリリットル (n -ブチルリチウム: 7.87 ミリモル) を、30 分かけて滴下した後、室温まで温度を上げ 8 時間攪拌した。エーテル溶媒を減圧留去し、残渣をヘキサン洗浄することにより、ジリチウム塩をエーテル付加物として、1.12 g (3.02 ミリモル) を得た。このジリチウム塩を脱水テトラヒドロフラン 50 ミリリットルに溶かし、-78℃に冷却した。この溶液へ、ヨウ化メチル 0.42 ミリリットル (6.74 ミリモル) を含むテトラヒドロフラン溶液 10 ミリリットルを 20 分で滴下した後、室温まで上昇させたのち、8 時間攪拌を行った。減圧下溶媒を留去した後、残渣を酢酸エチルで抽出した。この抽出溶液を水洗し、有機層を、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ別しろ液を減圧乾固することにより、目的物である (1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (3 -メチルインデン) を 0.87 g (2.78 ミリモル) を得た (収率 70.5%)。このものは五員環部分の二重結合の異性体混合物として存在した。

(2) (1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (3 -メチルインデン) のジリチウム塩の製造

窒素気流下、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (3 -メチルインデン) 0.87 g (2.78 ミリモル) をエーテル 35 ミリリットルに溶かし -78℃に冷却した。この溶液へ、n -ブチルリチ

ウム1.57モル／リットル濃度のヘキサン溶液3.7ミリリットル（*n*-ブチルリチウム：5.81ミリモル）を、30分かけて滴下した後、室温まで昇温し8時間攪拌した。減圧下に溶媒を留去した後、残渣をヘキサン洗浄することにより、ジリチウム塩をエーテル付加物として、1.03 g（2.58ミリモル）を得た（収率92.8%）。

このものの ^1H -NMRを求めたところ、次の結果が得られた。

^1H -NMR（THF-*d*8）（ δ , ppm）：2.20（6H, s）, 3.25（8H, s）, 6.0~7.4（8H, m）

(3)（1, 2'-エチレン）（2, 1'-エチレン）-ビス（3-メチルインデニル）ジルコニウムジクロライドの製造

（1, 2'-エチレン）（2, 1'-エチレン）-ビス（3-メチルインデン）ジリチウム塩のエーテル付加体1.03 g（2.58ミリモル）をトルエン25ミリリットルに懸濁させ、-78℃に冷却した。これに、四塩化ジルコニウム0.60 g（2.58ミリモル）のトルエン（20ミリリットル）懸濁液を、20分かけて加え、室温まで昇温し8時間攪拌した後、トルエン上澄みをろ別した。残渣をジクロロメタン50ミリリットルで2回抽出した。減圧下に溶媒を留去したのち、残渣をジクロロメタン／ヘキサンで再結晶することにより、（1, 2'-エチレン）（2, 1'-エチレン）-ビス（3-メチルインデニル）ジルコニウムジクロライド0.21 gを得た（収率17.3%）。

このものの ^1H -NMRを求めたところ、次の結果が得られた。

^1H -NMR（CDCl₃）：2.48（6H, s）, 3.33~3.85（8H, m）, 6.9~7（8H, m）

②重合

内容積10リットルのステンレス鋼製オートクレーブにヘプタン5リ

ットル、トリイソブチルアルミニウム5ミリモル、さらにメチルアルミノキサン（アルベマール社製）をアルミニウム換算で19ミリモルと上記①で調製した（1，2'-エチレン）（2，1'-エチレン）-ビス（3-メチルインデニル）ジルコニウムジクロライド19マイクロモルをトルエン中30分間予備接触させた触媒成分を投入し、40℃に昇温し、全圧で8.0kg/cm² Gまでプロピレンガスを導入した。重合中、圧力が一定になるように調圧器によりプロピレンガスを供給し、1時間後、内容物を取り出し、減圧下、乾燥することにより、ポリプロピレンを得た。

③物性評価

上述した方法により評価した。結果を第I-1表に示す。

〔実施例I-2〕

実施例I-1の②において、さらに1-ブテン（コモノマー）50gをオートクレーブに追加して仕込んだ以外は実施例I-1と同様に行い、物性を評価した。結果を第I-1表に示す。

〔実施例I-3〕

①触媒の調製

(1) 2-クロロジメチルシリルインデンの製造

窒素気流下、1リットルの三つ口フラスコにTHF（テトラヒドロフラン）50ミリリットルとマグネシウム2.5g（41ミリモル）を加え、ここに1，2-ジブロモエタン0.1ミリリットルを加えて30分間攪拌し、マグネシウムを活性化した。攪拌後、溶媒を抜き出し、新たにTHF 50ミリリットルを添加した。ここに2-ブロモインデン5.0g（25.6ミリモル）のTHF（200ミリリットル）溶液を2時間かけて滴下した。滴下終了後、室温において2時間攪拌した後、-78℃に冷却し、ジクロロジメチルシラン3.1ミリリットル（25.6ミリモル）のT

HF (100ミリリットル) 溶液を1時間かけて滴下し、15時間攪拌した後、溶媒を留去した。残渣をヘキサン200ミリリットルで抽出した後、溶媒を留去することにより、2-クロロジメチルシリルインデンを6.6g (24.2ミリモル) を得た (収率94%)。

(2) (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (インデン) の製造

窒素気流下、1リットルの三つ口フラスコにTHF 400ミリリットルと2-クロロジメチルシリルインデン8gを加え、-78℃に冷却した。この溶液へ、LiN(SiMe₃)₂のTHF溶液 (1.0モル) を38.5ミリリットル (38.5ミリモル) 滴下した。室温において15時間攪拌した後、溶媒を留去し、ヘキサン300ミリリットルで抽出した。溶媒を留去することにより、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (インデン) を2.2g (6.4ミリモル) 得た (収率33.4%)。

(3) (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロライドの製造

シュレンク瓶に (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (インデン) を2.2g (6.4ミリモル), エーテル100ミリリットルを入れ、-78℃に冷却し、n-ブチルリチウム (ヘキサン溶液: 1.6モル) を9.6ミリリットル (15.4ミリモル) 加えた後、室温において12時間攪拌した。溶媒を留去し、得られた固体をヘキサン20ミリリットルで洗浄することにより、リチウム塩を得た (このリチウム塩は定量的に得ることができる。)。得られたリチウム塩をトルエン100ミリリットルに溶解し、また、上記とは別のシュレンク瓶に四塩化ジルコニウム1.5g (6.4ミリモル) とトルエン100ミリリットルを加えた。500ミリリットルの三つ口フラスコにトルエン1

00ミリリットルを加え、0℃に冷却し、攪拌しながら、ここに上記リチウム塩及び四塩化ジルコニウムの等量を、キャヌラーを用いて1時間かけて滴下した。滴下終了後、室温において一晩攪拌した。溶液をろ過し、ろ液の溶媒を留去した。得られた固体をジクロロメタンにより再結晶することにより、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロライドを1.2 g (2.4ミリモル) 得た (収率37%)。このものの $^1\text{H-NMR}$ を求めたところ、次の結果が得られた。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 0.85, 1.08 (6H, s), 7.11 (2H, s), 7.2-7.7 (8H, m)

②重合

内容積10リットルのステンレス鋼製オートクレープにヘプタン5リットル、トリイソブチルアルミニウム5ミリモル、さらにメチルアルミノキサン (アルベマール社製) をアルミニウム換算で10ミリモルと上記①で調製した (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロライド10マイクロモルをトルエン中5分間予備接触させた触媒成分を投入し、50℃に昇温し、全圧で8.0 kg/cm² Gまでプロピレンガスを導入した。重合中、圧力が一定になるように調圧器によりプロピレンガスを供給し、2時間30分後、内容物を取り出し、減圧下、乾燥することにより、ポリプロピレンを得た。

③配合及び混練

上記のようにして得たポリプロピレンに以下の添加剤を処方し、単軸押出機 (塚田樹機製作所製: TLC35-20型) にて押出し造粒し、ペレットを得た。

酸化防止剤

チバスペシャルティケミカルズ社製のイルガノックス 1010

: 1000 ppm

及びチバスペシャルティケミカルズ社製のイルガフオス 168

: 1000 ppm

④物性評価

上述した方法により評価した。結果を第 I-1 表に示す。

第 I-1 表

		実施例 I-1	実施例 I-2	実施例 I-3
樹脂分析	極限粘度 [η] (dl/g)	1.2	1.2	1.7
	分子量分布 M_w/M_n	1.8	2.1	2.2
	7-オクタヒドロベンゾ[<i>b</i>]フルラン 分率 (mol%)	63.5	—	64.8
	沸騰エーテル抽出量 (wt%)	5	8	5
	TREF ピーク	63 (s)	58 (s)	67 (s)
	TREF 溶出量 ($W_{2.5}$) (wt%)	1.7	2.0	1.6
	モノマー含有量 (mol%)	—	0.9	—
	立体規則性指標 (P) (mol%)	—	76	—
造核剤	ゲルオール MD (ppm)	—	—	—
樹脂特性	融点 (T_m) (°C)	102	98	111
	結晶化温度 (T_c) (°C)	63	56	72
プレス物性	引張弾性率 (MPa)	250	180	260
	アイゾット衝撃強度 (kJ/m ²)	N. B.	N. B.	N. B.
	透明性	○	○	○
	内部ヘイズ	14	12	14
	$0.75 \times T_m - 15$	61.5	58.5	68.3

TREF ピーク: s ; シャープ, b ; ブロード

N. B. : 破壊しなかった

◎ : 極めて良好

○ : 良好

△ : やや劣る

〔実施例 I - 4〕

①触媒の調製

実施例 I - 3 と同様にして (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロライドを得た。

②重合

内容積 10 リットルのステンレス鋼製オートクレーブにヘプタン 6 リットル、トリイソブチルアルミニウム 6 ミリモル、さらにメチルアルミノキサン (アルベマール社製) をアルミニウム換算で 500 マイクロモルと上記①で調製した (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロライド 5 マイクロモルをトルエン中 5 分間予備接触させた触媒成分を投入し、50℃ に昇温し、全圧で 8.0 kg/cm^2 G までプロピレンガスを導入した。重合中、圧力が一定になるように調圧器によりプロピレンガスを供給し、60 分後、内容物を取り出し、減圧下、乾燥することにより、ポリプロピレンを得た。

③配合及び混練

実施例 I - 3 と同様に行った。

④物性評価

上述した方法により評価した。結果を第 I - 2 表に示す。

〔実施例 I - 5〕

実施例 I - 3 においてゲルオール MD (新日本理化社製) を添加した以外は実施例 I - 3 と同様に行った。物性評価結果を第 I - 2 表に示す。

〔比較例 I - 1〕

①触媒の調製

(1) マグネシウム化合物の調製

攪拌機付きのガラス製反応器（内容積約 6 リットル）を窒素ガスで充分置換し、エタノール約 2430 g、ヨウ素 16 g 及び金属マグネシウム 160 g 投入し、攪拌しながら還流条件下で系内から水素ガスの発生がなくなるまで、加下で反応させ、固体状反応生成物を得た。この固体状生成物を含む反応液を減圧乾燥させることによりマグネシウム化合物を得た。

(2) 固体触媒成分の調製

窒素ガスで充分に置換したガラス製三ツロフラスコ（内容積 500 ミリリットル）に、前記マグネシウム化合物（粉砕していないもの）16 g、精製ヘタン 80 ミリリットル、四塩化ケイ素 2.4 ミリリットル、及びフタル酸ジエチル 2.3 ミリリットルを加えた。系内を 90℃ に保ち、攪拌しながら四塩化チタン 77 ミリリットルを投入して 110℃ で 2 時間反応させたのち、固体成分を分離して 80℃ の精製ヘプタンで洗浄した。さらに、四塩化チタン 122 ミリリットルを加え、110℃ で 2 時間反応させたのち、精製ヘプタンで充分に洗浄し、固体触媒成分を得た。

② 重合

5 リットルのステンレス鋼製耐圧オートクレープに、ポリプロピレンパウダー 20 g、トリイソブチルアルミニウム（TIBA）2.5 ミリモル、1-アリル-3,4-ジメトキシベンゼン（ADMB）0.125 ミリモル、ジフェニルジメトキシシラン（DPDMS）0.2 ミリモル及び上記固体触媒成分をチタン原子換算で 0.05 ミリモル含むヘプタン溶液 20 ミリリットルを加え、系内を 5 分間排気したのち、全圧が 28 kg/cm² G になるまでプロピレンガスを供給しながら、1.7 時間気相重合を行い、ポリマーを得た。

③ 物性評価

実施例 I-1 と同様に行った。結果を第 I-2 表に示す。

第I-2表

		実施例I-4	実施例I-5	比較例I-1
樹脂分析	極限粘度 (η) (dl/g)	2.1	1.7	4.3
	分子量分布 M_w/M_n	2.3	2.2	4.7
	7-イソオクチルペンタド 分率 (mol%)	65.0	64.8	65.3
	沸騰エーテル抽出量 (wt%)	4	5	12
	TRE Fピーク	67(s)	67(s)	113(b)
	TRE F溶出量 ($W_{1.5}$)(wt%)	1.4	1.6	30
	コモノマー含有量 (mol%)	—	—	—
	立体規則性指標 (P) (mol%)	—	—	—
造核剤	ゲルオールMD (ppm)	—	1000	—
樹脂特性	融点 (T_m) ($^{\circ}\text{C}$)	111	112	161
	結晶化温度 (T_c) ($^{\circ}\text{C}$)	71	80	100
プレス物性	引張弾性率 (MPa)	264	278	480
	アイゾット衝撃強度 (kJ/m ²)	N. B.	N. B.	N. B.
	透明性	○	◎	△
	内部ヘイズ	15	8	47
	$0.75 \times T_m - 15$	68.3	69.0	105.8

TRE Fピーク: s ; シャープ, b ; ブロード

N. B. : 破壊しなかった

◎ : 極めて良好

○ : 良好

△ : やや劣る

〔実施例 I - 6〕

実施例 I - 1 と同様にして得られたポリプロピレンに以下の添加剤を処方し、単軸押出機（塚田樹機製作所製：TLC35-20型）にて押出し造粒し、ペレットを得た。

酸化防止剤

チバスペシャルティケミカルズ社製のイルガノックス1010

: 1000 ppm

及びチバスペシャルティケミカルズ社製のイルガフォス168

: 1000 ppm

中和剤・・・・・・・・・・ステアリン酸カルシウム: 1000 ppm

アンチブロッキング剤・・・・・・・・・・シリカ系: 2300 ppm

スリップ剤・・・・・・・・・・エルカ酸アミド: 2500 ppm

造核剤

新日本理化社製のゲルオールMD（ジメチルベンジリデンソルビ
トール）

: 2300 ppm

上記ペレットについて上記の方法により製膜し、そのフィルム品質を上記の方法で評価した。結果を第 I - 3 表に示す。

〔実施例 I - 7〕

実施例 I - 2 と同様にして得られたプロピレン/ブテン共重合体に以下の添加剤を処方し、単軸押出機（塚田樹機製作所製：TLC35-20型）にて押出し造粒し、ペレットを得た。

酸化防止剤

チバスペシャルティケミカルズ社製のイルガノックス1010

: 1000 ppm

及びチバスペシャルティケミカルズ社製のイルガフォス168

: 1 0 0 0 p p m

中和剤・・・・・・・・・・ステアリン酸カルシウム: 1 0 0 0 p p m

アンチブロッキング剤・・・・・・・・・・シリカ系: 2 3 0 0 p p m

スリップ剤・・・・・・・・・・エルカ酸アミド: 2 5 0 0 p p m

造核剤

新日本理化社製のゲルオールMD（ジメチルベンジリデンソルビ
トール）

: 2 3 0 0 p p m

上記ペレットについて上記の方法により製膜し、そのフィルム品質を
上記の方法で評価した。結果を第 I - 3 表に示す。

〔実施例 I - 8〕

実施例 I - 1 と同様にして得られたポリプロピレンに以下の添加剤を
処方し、単軸押出機（塚田樹機製作所製: T L C 3 5 - 2 0 型）にて押
出し造粒し、ペレットを得た。

酸化防止剤

チバスペシャルティケミカルズ社製のイルガノックス 1 0 1 0

: 1 0 0 0 p p m

及びチバスペシャルティケミカルズ社製のイルガフォス 1 6 8

: 1 0 0 0 p p m

中和剤・・・・・・・・・・ステアリン酸カルシウム: 1 0 0 0 p p m

アンチブロッキング剤・・・・・・・・・・シリカ系: 2 3 0 0 p p m

スリップ剤・・・・・・・・・・エルカ酸アミド: 2 5 0 0 p p m

造核剤

新日本理化社製のゲルオールMD（ジメチルベンジリデンソルビ
トール）

: 5 0 0 p p m

上記ペレットについて上記の方法により製膜し、そのフィルム品質を

上記の方法で評価した。結果を第 I - 3 表に示す。

第 I - 3 表

		実施例 I-6	実施例 I-7	実施例 I-8
樹脂分析	極限粘度 (η) (dl/g)	1.2	1.2	1.2
	分子量分布 M_w/M_n	1.8	2.1	1.8
	7-イソオクチルベンゾート 分率 (mol%)	63.5	—	63.5
	沸騰エーテル抽出量 (wt%)	5	8	5
	TRE F ピーク	63 (s)	58 (s)	63 (s)
	TRE F 溶出量 (W_{ts}) (wt%)	1.7	2.0	1.7
	コモノマー含有量 (mol%)	—	0.9	—
	立体規則性指標 (P) (mol%)	—	76	—
造核剤	ゲルオール MD (ppm)	2300	2300	500
樹脂特性	融点 (T_m) (°C)	102	98	102
	結晶化温度 (T_c) (°C)	78	74	78
フィルム物性	引張弾性率 (MPa)	613	552	442
	耐衝撃性 衝撃破壊強度 (J/m^2)	9900	9900	9900
	ヘイズ	2.1	2.0	2.5
	ヒートシール温度 (°C)	106	100	108
	$0.75 \times T_m - 15$	61.5	58.5	61.5

TRE F ピーク : s ; シャープ, b ; ブロード

〔比較例 I - 2〕

実施例 I - 6において、造核剤を添加しない以外は実施例 I - 6と同様に行ったところ、フィルム成形の際にロールリリース性が極めて悪化し、フィルム成形が不可能であった。

〔比較例 I - 3〕

プロピレン系重合体として、非メタロセン触媒（チタン／マグネシウム系触媒）を用いて得られた、出光石油化学社製の E 2 9 0 0 を用い、かつ造核剤を添加しない以外は実施例 I - 6と同様に行った。得られたフィルムの物性を第 I - 4 表に示す。

〔比較例 I - 4〕

プロピレン重合体として、非メタロセン触媒（チタン／マグネシウム系触媒）を用いて得られた、出光石油化学社製の E 2 9 0 0 を用いた以外は実施例 I - 6と同様に行った。得られたフィルムの物性を第 I - 4 表に示す。

〔比較例 I - 5〕

①触媒の調製

実施例 I - 1と同様にして（1，2'-エチレン）（2，1'-エチレン）-ビス（3-メチルインデニル）ジルコニウムジクロライドを得た。

②重合

内容積 10 リットルのステンレス鋼製オークレープにトルエン 5 リットル、メチルアルミノキサン（アルベマール社製）をアルミニウム換算で 20 ミリモルと実施例 I - 1 にて調製した（1，2'-エチレン）（2，1'-エチレン）-ビス（3-メチルインデニル）ジルコニウムジクロライド 20 マイクロモルを逐次に投入し、50℃まで昇温し、全圧で 7 k g / c m ² までプロピレンガスを導入した。重合中、圧力が一定に

なるように調圧によりプロピレンガスを供給し、1時間後、内容物を取り出し、減圧下、乾燥させることにより、ポリプロピレンを得た。

③配合及び混練

実施例 I-8 と同様に行なった。

④物性評価

上述した方法により評価したところ、フィルム成形の際にフィルム切れが発生し、フィルム成形が不可能であった。

第 I-4 表

		比較例 I-3	比較例 I-4	比較例 I-5
樹脂分析	極限粘度 (η) (dl/g)	1.9	1.9	0.7
	分子量分布 M_w/M_n	2.6	2.6	2.0
	アイソタックペンタド 分率 (mol%)	72.2	72.2	59.2
	沸騰エーテル抽出量 (wt%)	12	12	6
	TREF ピーク	112 (b)	112 (b)	58 (s)
	TREF 溶出量 (W_{15}) (wt%)	30	30	1.5
	コモノマー含有量 (mol%)	—	—	—
	立体規則性指標 (P) (mol%)	—	—	—
造核剤	ゲルオール MD (ppm)	—	2300	500
樹脂特性	融点 (T_m) ($^{\circ}\text{C}$)	160	160	—
	結晶化温度 (T_c) ($^{\circ}\text{C}$)	102	103	—
フィルム物性	引張弾性率 (MPa)	512	514	—
	耐衝撃性 衝撃破壊強度 (J/m^2)	9800	9800	—
	ヘイズ	15.5	15.8	—
	ヒートシール温度 ($^{\circ}\text{C}$)	151	151	—
	$0.75 \times T_m - 15$	105	105	—

TREF ピーク : s ; シャープ, b ; ブロード

〔第二発明〕

本発明の重合体の樹脂特性及び物性の評価方法について説明する。

(1) $[\eta]$ の測定

(株) 離合社のVMR-053型自動粘度計を用い、テトラリン溶媒中135℃において測定した。

(2) ペンタッド分率および異常挿入分率の測定

明細書本文中に記載した方法により測定した。すなわち、メソペンタッド分率 (mmmm分率) 及びラセミペンタッド分率 (rrrr分率) は、エイ・ザンベリ (A. Zambelli) 等により「Macromolecules, 6, 925 (1973)」で提案された方法に準拠し、 ^{13}C 核磁気共鳴スペクトルのメチル基のシグナルを測定し、ポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位でのメソ分率及びラセミ分率を求めた。なお、明細書本文中に記載した方法に従って計算した。

(m-2, 1)、(r-2, 1) 及び (1, 3) はGrassiらの報告 (Macromolecules, 21, p. 617 (1988)) 及びBusicoらの報告 (Macromolecules, 27, p. 7538 (1994)) に基づいて ^{13}C -NMRスペクトルのピークの帰属を決定し、各ピークの積分強度から各挿入含有率を算出した。(m-2, 1) は、全メチル炭素領域における積分強度に対する17.2 ppm付近に現れる $\text{P}\alpha$, γ threo に帰属するピークの積分強度の比をメソ-2, 1挿入含有率 (%) として算出した。

(r-2, 1) は、全メチル炭素領域における積分強度に対する15.0 ppm付近に現れる $\text{P}\alpha$, γ threo に帰属するピークの積分強度の比をラセミ-2, 1挿入含有率 (%) として算出した。(1, 3) は、全メチン炭素領域における積分強度に対する31.0 ppm付近に現れる $\text{T}\beta$, γ +に帰属するピークの積分強度の比を1, 3挿入含有率 (%)

として算出した。なお、メソー 2, 1 挿入、ラセミー 2, 1 挿入又は 1, 3 挿入に帰属されるべきピークがノイズ内に隠れる等で識別できないことがある場合は、各異種結合含有率 ($m-2, 1$)、($r-2, 1$) 又は ($1, 3$) は 0 とみなした。

^{13}C 核磁気共鳴スペクトルの測定は、下記の装置及び条件にて行った。

装置：日本電子（株）製 JNM-EX400 型 ^{13}C -NMR 装置

方法：プロトン完全デカップリング法

濃度：220 mg / ミリリットル

溶媒：1, 2, 4-トリクロロベンゼンと重ベンゼンの 90 : 10 (容
量比)

混合溶媒

温度：130℃

パルス幅：45°

パルス繰り返し時間：4 秒

積算：10000 回

(3) 共重合体中のコモノマー単位の含有量 (モル%))

日本電子社製の JNM-EX400 型 NMR 装置を用い、以下の条件で ^{13}C -NMR スペクトルを測定し、以下の方法により算出した。

試料濃度 : 220 mg / NMR 溶媒 3 ml

NMR 溶媒 : 1, 2, 4-トリクロロベンゼン / ベンゼン- d_6 (90/10 vol%)

測定温度 : 130℃

パルス幅 : 45°

パルス繰り返し時間 : 10 秒

積算回数 : 4000 回

(a) エチレン単位

プロピレンとエチレンのランダム共重合体について ^{13}C -NMR により測定したスペクトルの各シグナルの化学シフトと帰属を第II-1表に示す。

第II-1表 エチレン-プロピレン共重合体の ^{13}C -NMRスペクトルにおける各シグナルの帰属

番号	化学シフト	帰 属	番号	化学シフト	帰 属
①	45.1~47.3	PPP $S_{\alpha\alpha}$	⑭	31.4	EPP $T_{\beta\gamma}$
②	42.3	PPP $S_{\alpha\alpha}$	⑮	31.0	PPPE $T_{\beta\delta}$
③	38.6	PPP $T_{\alpha\gamma}$	⑯	30.7	PPP $S_{\alpha\beta}$
④	38.0	$S_{\alpha\gamma}$	⑰	30.5	PEEE $S_{\gamma\delta}$
⑤	37.5	$S_{\alpha\delta}$	⑱	30.0	EEE $S_{\delta\delta}$
⑥	36.0	PPP $S_{\alpha\beta}$	⑲	29.0	PPP $T_{\beta\beta}$
⑦	36.0	PPP $T_{\alpha\beta}$	⑳	27.3	PEE $S_{\beta\delta}$
⑧	34.9	EPP, PEP $S_{\alpha\beta}$	㉑	24.6	PEP $S_{\alpha\beta}$
⑨	34.6	EPP, PEP $S_{\alpha\beta}$	㉒	21.3~22.7	P $\beta\beta$
⑩	34.1	EPP $T_{\gamma\gamma}$	㉓	20.6~21.3	P $\beta\beta$
⑪	33.7	EEPP $T_{\gamma\delta}$	㉔	19.8~20.6	P $\beta\beta$
⑫	33.3	EPE $T_{\delta\delta}$	㉕	17.6	P $\alpha\beta$
⑬	31.6	PPP $T_{\beta\gamma}$	㉖	17.2	P $\alpha\gamma$

注) Eはエチレン単位を示す 注) 化学シフトの単位はppm

共重合体中のエチレン単位の含有量 (α (モル%)) は、 ^{13}C -NMRで測定したスペクトルにより下記 (1) 式により求めた。

$$\alpha = E / S \times 100 \cdots (1)$$

ここで、S及びEはそれぞれ、

$$S = \text{IEPE} + \text{IPPE} + \text{IEEE} + \text{IPPP} + \text{IPEE} +$$

I P E P

$$E = I_{EEE} + 2/3(I_{PEE} + I_{EPE}) + 1/3(I_{PPE} + I_{PEP})$$

であり、また

$$I_{EPE} = I(12)$$

$$I_{PPE} = I(15) + I(11) + (I(14) - I(11))/2 + I(10)$$

$$I_{EEE} = I(18)/2 + I(17)/4$$

$$I_{PPP} = I(19) + (I(6) + I(7))/2 + I(3) + I(13) + I(11) + (I(14) - I(11))/2$$

$$I_{PEE} = I(20)$$

$$I_{PEP} = (I(8) + I(9) - 2 \times I(11))/4 + I(21)$$

である。

また、下記(2)式により共重合体の立体規則性指標(P(モル%))として、PPP連鎖のアイソタクチックトライアド分率を求めた。

$$P = I_m / I \times 100 \dots (2)$$

ここで、 I_m 及び I はそれぞれ、

$$I_m = I(22)$$

$$I = I(22) + I(23) + I(24) - \{ (I(8) + I(9))/2 + I(10) + 3/2 \times I(11) + I(12) + I(13) + I(15) \}$$

である。ここで、 $I(1)$ 、 $I(2)$ ・・・等はシグナル①、②・・・等の強度を示す。

(4) 分子量分布(M_w/M_n)の測定

明細書本文中に記載した方法により測定した。

(5) DSC測定

明細書本文中に記載した方法により測定した。

(6) 昇温分別クロマトグラフ

第一発明において述べたのと同じ方法により行なった。

(7) 引張弾性率

第一発明において述べたのと同じ方法により行なった。

(8) 内部ヘイズ

プロピレン系重合体をプレス成形して試験片を作成し、J I S K - 7 1 0 5 に準拠した試験により測定した。

・試験片：15 cm×15 cm×1 mm (試験片厚み=1 mm)

(9) 弾性回復率

特開平 5 - 1 3 2 5 9 0 に記載の方法と同様に行なった。すなわち、プロピレン系重合体をプレス成形し、試験片として J I S - 2 号ダンベルを作成した。ダンベルの定幅部に 25 mm 間隔の印をつけ、これを L₀ とした。この試験片を引張試験機にてチャック間距離 80 mm から 160 mm まで引き速度 50 mm/min にて延伸した後、-50 mm/min にてチャック間を初期の距離まで戻し、1 分後にダンベルにつけた印の間隔を測定し、これを L₁ とした。以下の式にて弾性回復率を算出した。この値が 0 以下の場合は、「回復なし」とした。

・ $\{ (2L_0 - L_1) / L_0 \} \times 100$

・ L₀ : ダンベルにつけた印の初期の長さ

・ L₁ : ダンベルにつけた印の延伸後の長さ

(10) アンチブロッキング性

プロピレン系重合体をプレス成形して試験片を作成し、下記の条件で接着させた後、引張試験機にて剥離強度を測定した。

・試験片：15 mm×62.5 mm×2 mm

・接着条件：接着温度 40℃、接着面積 15 mm×31 mm、圧着荷重

0.7 Kg、3時間

・せん断剥離条件：クロスヘッド速度50mm/min

(11) アイゾット衝撃強度

プロピレン系重合体をプレス成形して試験片を作成し、JIS K-7110に準拠し、試験片厚み=3mm、雰囲気温度-5℃にて測定した。

(12) ヘキサンに溶出する成分量 (H25)

H25は、下記の測定条件にて測定して求めた。

試料 : 0.1~5g

試料形状：パウダー状

(ペレット化したものは粉碎し、パウダー化して用いる)

溶媒 : ヘキサン

溶出条件：25℃、3日間以上静置

溶出量の算出方法：以下の式により算出する。

$$H25 = [(W0 - W1) / W0] \times 100 (\%)$$

(13) 沸騰ジエチルエーテル抽出量の測定

試料を1~2gにした以外は、第一発明において述べたのと同じ方法により行なった。

【実施例II-1】プロピレン単独重合体

(1) 触媒の調製

(ジメチルシリレン) 2 (3-n-ブチルインデニル) 2 ジルコニウムジクロライドの合成

シュレンク瓶に(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (インデン) 2 を0.83g (2.4mmol) とエーテル50mLを入れる。-78℃に冷却しn-BuLi (ヘキサン溶液 1.6M) を3.1mL (5.0mmol) 加えた後、室温で12時間

攪拌する。溶媒を留去し得られた固体をヘキサン 20 mL で洗浄することによりリチウム塩をエーテル付加体として 1.1 g (2.3 mmol) 得る。このリチウム塩を THF 50 mL に溶解し -78℃ に冷却する。臭化 n-ブチル 0.57 mL (5.3 mmol) をゆっくりと滴下し室温で 12 時間攪拌する。溶媒を留去しヘキサン 50 mL で抽出したあと溶媒を除去して (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (3-n-ブチルインデン) 2 を 0.81 g (1.77 mmol) 得た。(収率 74%)

次に、窒素気流下においてシュレンク瓶に前記で得られた (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (3-n-ブチルインデン) 2 を 0.81 g (1.77 mmol) とエーテル 100 mL を入れる。-78℃ に冷却し n-BuLi (ヘキサン溶液 1.54 M) を 2.7 mL (4.15 mmol) 加えた後、室温で 12 時間攪拌する。溶媒を留去し、得られた固体をヘキサンで洗浄することによりリチウム塩をエーテル付加体として 0.28 g (1.43 mmol) 得た。

窒素気流下で前記で得られたリチウム塩をトルエン 50 mL に溶解する。-78℃ に冷却し、ここへ予め -78℃ に冷却した四塩化ジルコニウム 0.33 g (1.42 mmol) のトルエン (50 mL) 懸濁液を滴下する。滴下後、室温で 6 時間攪拌する。その後ろ過し、ろ液の溶媒を留去する。ジクロロメタンより再結晶化することにより (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (3-n-ブチルインデニル) 2 ジルコニウムジクロライドを 0.2 g (0.32 mmol) 得た。(収率 22%)

¹ H-NMR (90 MHz, CDCl₃) による測定の結果は、:
δ 0.88, 0.99 (12H, ジメチルシリレン), 0.7-1.

0, 1. 1-1. 5 (18H, n-Bu), 7. 0-7. 6 (8H, ベンゼン環プロトン) であった。

(2) プロピレンの重合

内容積10リットルのステンレス製オートクレーブにヘプタン6リットル、トリイソブチルアルミニウム6ミリモル、さらに、メチルアルミノキサン（アルベマール社製）5ミリモルと、前記で得た（1, 2'-ジメチルシリレン）（2, 1'-ジメチルシリレン）（3-n-ブチルインデニル）2 ジルコニウムジクロライド5マイクロモルをトルエン中5分間予備接触させた触媒成分を投入した。ここで、水素0. 5 kg/cm² Gを導入した後、全圧で8. 0 kg/cm² Gまでプロピレンガスを導入し重合中圧力が一定になるように調圧器によりプロピレンを供給した。重合温度50℃で、30分間重合を行なった後、内容物を取り出し、減圧下、乾燥することにより、プロピレン単独重合体を得た。

(3) 配合及び混練

上記で得られたポリプロピレン単独重合体に以下の添加剤を処方し、単軸押出機（塚田樹機製作所製：TLC 35-20型）にて押し出し造粒し、ペレットを得た。

（添加剤処方）

- ・フェノール系酸化防止剤：チバスペシャリティケミカルズ社製
イルガノックス1010
1000 ppm
- ・リン系酸化防止剤：P-E P Q
500 ppm
- ・中和剤：ステアリン酸カルシウム：500 ppm

・中和剤：DHT-4A：500ppm

(4) 樹脂特性及び物性の評価

前記した評価方法により評価した。得られた結果を第II-2表及び第I-3表に示す。表中、実施例1とは、実施例II-1のことである。実施例2以降及び比較例についても同様である。以下、全て同様である。

〔実施例II-2〕プロピレン単独重合体

水素添加しないでプロピレン単独重合体を製造した以外は実施例II-1と同様に行なった。得られた結果を第II-2表及び第II-3表に示す。

〔実施例II-3〕

(1) (ジメチルシリレン) 2 (3-メチルインデン) 2 ジルコニウムジクロライドの合成

シュレンク瓶に前記で得られた (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (インデン) 2 を 2.2 g (6.4 mmol) とエーテル 100 mL を入れる。-78℃に冷却し n-BuLi (ヘキサン溶液 1.6 M) を 9.6 mL (15.4 mmol) 加えた後、室温で 12 時間攪拌する。溶媒を留去し得られた固体をヘキサン 20 mL で洗浄することによりリチウム塩を定量的に得る。このリチウム塩を THF 100 mL に溶解し -78℃に冷却する。沃化メチル 7.4 g (52.0 mmol) をゆっくりと滴下し室温で 12 時間攪拌する。溶媒を留去しヘキサン 50 mL で抽出したあと溶媒を除去して (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (3-メチルインデン) 2 を 4.5 g (12 mmol) を得た。(収率 94%)

次に、窒素気流下シュレンク瓶に前記で得られた (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (3-メチルインデン) 2 を 2.0 g (5.4 mmol) とエーテル 100 mL を入れる。-78℃に冷却し n-BuLi (ヘキサン溶液 1.6 M) を 13.5 mL

(2.16 mmol) 加えた後、室温で12時間攪拌する。溶媒を留去し、得られた固体をヘキサンで洗浄することによりリチウム塩を1.1 g (2.9 mmol) を得た。窒素気流下で、前記で得られたリチウム塩をトルエン100 mLに溶解する。−78℃に冷却し、ここへ予め−78℃に冷却した四塩化ジルコニウム0.7 g (3.0 mmol) のトルエン(100 mL) 懸濁液を滴下する。滴下後室温で6時間攪拌する。その後ろ過し、沈殿をジクロロメタンより抽出した。ジクロロメタン/ヘキサンより再結晶化することにより(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)(3-メチルインデニル)2 ジルコニウムジクロライドを0.5 g (0.94 mmol) を得た。(収率32%)

¹ H-NMR (CDCl₃) による測定の結果は、: δ 0.95, 1.05 (12H, ジメチルシリレン), 2.50 (6H, CH₃), 7.2-7.7 (8H, Ar-H) であった。

(2) プロピレンの単独重合

内容積1リットルのステンレス製オートクレーブにヘプタン400 mL, トリイソブチルアルミニウム0.5ミリモル、さらに、メチルアルミノキサン(アルベマール社製)0.5ミリモルと、前記で得た(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)(3-メチルインデニル)2 ジルコニウムジクロライド0.5マイクロモルをトルエン中5分間予備接触させた触媒成分を投入した。ここで、水素0.

3 kg/cm² Gを導入した後、全圧で8.0 kg/cm² Gまでプロピレンガスを導入し重合中圧力が一定になるように調圧器によりプロピレンを供給した。重合温度70℃で、1時間重合を行なった後、内容物を取り出し、減圧下、乾燥することにより、プロピレン単独重合体

を得た。

(3) 配合及び混練

上記で得られたプロピレン単独重合体に下記の添加剤処方にて配合を行った以外は実施例II-1と同様に行った。

(添加剤処方)

- ・フェノール系酸化防止剤：チバスペシャリテイケミカルズ社製

イルガノックス1010

1000 ppm

- ・リン系酸化防止剤：チバスペシャリテイケミカルズ社製

イルガフォス168

1000 ppm

(4) 樹脂特性及び物性の評価

実施例II-1(4)と同様に行った。得られた結果を第II-2表及び第II-3表に示す。

[実施例II-4] プロピレン系共重合体

(1) (1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロライドの調製

実施例I-1において述べたのと同じ方法により行なった。

(2) プロピレン/エチレンの共重合

内容積2リットルのステンレス製オートクレーブにトルエン1.2リットル、

トリイソブチルアルミニウム1.5ミリモル、メチルアルミノキサン (アルベマール社製) 10 (Al) ミリモル、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロライド20マイクロモルを投入し、30℃に昇温し、エチレン/プロピレン混合ガス (エチレン/プロピレンモル比=1/100) を導入した。

全圧で 7.0 kg/cm^2 G になるように余剰ガスを排出し、系内のガス組成比を均一に保ちながら 60 分重合後、内容物を取り出し、減圧下、乾燥することにより、プロピレン系共重合体を得た。配合及び混練並びに樹脂特性及び物性の評価は実施例 II-1 と同様に行った。得られた結果を第 II-2 表及び第 II-3 表に示す。

〔比較例 II-1〕プロピレン単独重合体

(1) マグネシウム化合物の調製

比較例 I-1 において述べたのと同じ方法により行なった。

(2) 固体触媒成分 (A) の調製

窒素ガスで十分置換した内容積 5 リットルのガラス製反応器に、上記 (1) で得られたマグネシウム化合物 (粉砕していないもの) 160 g、精製ヘプタン 800 ml、四塩化ケイ素 24 ml 及びフタル酸ジエチル 23 ml を仕込み、系内を 80°C に保ち、かきまぜながら四塩化チタン 770 ml を加えて 110°C で 2 時間反応させたのち、固体成分を分離して 90°C の精製ヘプタンで洗浄した。さらに、四塩化チタン 1220 ml を加え、 110°C で 2 時間反応させたのち、精製ヘプタンで十分に洗浄して固体触媒成分 (A) を得た。

(3) プロピレンの気相重合

内容積 200 リットルの重合槽に、上記 (2) で得られた固体触媒成分 6.0 g/時間 、トリイソブチルアルミニウム (TIBA) 0.2 モル/時間 、1-アリル-3,4-ジメトキシベンゼン (ADMB) 0.012 モル/時間 、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン (CHMDMS) 0.012 モル/時間 、プロピレン 37 kg/時間 で供給し、 70°C 、 28 kg/cm^2 G で重合を行なった。

(4) 配合及び混練

得られたポリプロピレンパウダーに、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-
-(α -ブチルパーオキシ)-ヘキサンを混合し、さらに実施例II-1
と同じ添加剤処方を行い、40 mm Φ 押出機で押し出して、ペレットを
得た。

(5) 樹脂特性及び物性の評価

実施例II-1 (4) と同様に行った。得られた結果を第II-2表及び
第II-3表に示す。

〔参考例〕 アフィニティ PL 1880

ダウ・ケミカル日本(株)製のアフィニティ PL 1880 (商品名)
のペレットについて実施例II-1 (4) と同様に物性の評価を行った。
得られた結果を第II-3表に示す。

〔比較例II-2〕 プロピレンの単独重合体

内容積1リットルのステンレス製オートクレーブにヘプタン400 m
L, トリイソブチルアルミニウム0.5ミリモル、さらに、ジメチルア
ニリニウム(ペンタフルオロフェニル)ボレート2マイクロモルと、特
開平3-163088号公報の実施例II-1と同様にして製造した(第
3級ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタ
ジエニル)シランチタンジクロライド1マイクロモルをトルエン中5分
間予備接触させた触媒成分を投入した。ここで、水素0.3 kg/cm²
Gを導入した後、全圧で8.0 kg/cm² Gまでプロピレンガ
スを導入し重合中圧力が一定になるように調圧器によりプロピレンを供
給した。重合温度70℃で、1時間重合を行なった後、内容物を取り出
し、減圧下、乾燥することにより、プロピレン単独重合体を得た。配合
及び混練、樹脂特性及び物性の評価を実施例II-1と同様に行った。得
られた結果を第II-2表及び第II-3表に示す。

〔実施例II-5〕造核剤添加

実施例II-1にて得られたプロピレン単独重合体に以下の添加剤処方を行ったこと以外は、実施例II-1と同様に行った。

得られた結果を第II-4表に示す。

(添加剤処方)

- ・フェノール系酸化防止剤：チバスペシャリテイケミカルズ社製

イルガノックス1010

1000ppm

- ・リン系酸化防止剤：P-E P Q

500ppm

- ・中和剤：ステアリン酸カルシウム：500ppm

- ・中和剤：DHT-4A：500ppm

- ・造核剤：新日本理化学社製：ゲルオールMD：1000ppm

〔実施例II-6〕造核剤添加

造核剤の新日本理化学社製：ゲルオールMDの添加量を2000ppmにしたこと以外は、実施例II-5と同様に行った。

得られた結果を第II-4表に示す。

〔実施例II-7〕造核剤添加

実施例II-1にて得られたプロピレン単独重合体に以下の添加剤処方を行ったこと以外は、実施例II-1と同様に行った。

得られた結果を第II-4表に示す。

- ・フェノール系酸化防止剤：チバスペシャリテイケミカルズ社製

イルガノックス1010

1000ppm

- ・リン系酸化防止剤：チバスペシャリテイケミカルズ社製

イルガフォス168

1 0 0 0 p p m

・造核剤：新日本理化学社製：ゲルオールMD：5 0 0 0 p p m

〔実施例II-8〕造核剤添加

造核剤の新日本理化学社製：ゲルオールMDの添加量を1 0 0 0 0 p p mにしたこと以外は、実施例II-7と同様に行った。

得られた結果を第II-4表に示す。

〔実施例II-9〕造核剤添加

実施例II-7の造核剤：新日本理化学社製：ゲルオールMD：5 0 0 0 p p mを電化社製：NA-11：2 0 0 0 p p m変えたこと以外は、実施例II-7と同様に行った。得られた結果を第II-4表に示す。

〔実施例II-10〕改質剤効果

出光石油化学社製ポリプロピレンE 1 0 5 G Mに実施例II-1にて得られたペレットを7 0 重量%配合し、単軸押出機（塚田樹機製作所製：T L C 3 5 - 2 0 型）にて押し出し造粒し、ペレットを得た。物性の評価を実施例II-1（4）と同様に行った。得られた結果を第II-5表に示す。

〔実施例II-11〕改質剤効果

実施例II-1にて得られたペレットの配合割合を6 0 重量%に変えた以外は実施例II-10と同様に行った。得られた結果を第II-5表に示す。

〔実施例II-12〕改質剤効果

実施例II-1にて得られたペレットの配合割合を3 0 重量%に変えた以外は実施例II-10と同様に行った。得られた結果を第II-5表に示す。

〔比較例II-3〕

出光石油化学社製ポリプロピレンE 1 0 5 G Mについて、物性の評価を実施例II-1（4）と同様に行った。得られた結果を第II-5表に示す。

〔比較例II-4〕

出光石油化学社製ポリプロピレンE105GMに比較例II-2にて得られた重合体を50重量%配合した以外は実施例II-10と同様に行った。得られた結果を第II-5表に示す。

第II-2表

項 目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
αβ- 含量 %	—	—	—	10	—	—
W25 重量%	93	90	80	56	30	99
H25 重量%	17	15	15	42	6	100
Tm °C	n.d.	n.d.	70	76	159	n.d.
ΔH J/mol	n.d.	n.d.	7	19	61	n.d.
G × (Tm-140)	n.d.	n.d.	-420	-384	111.6	n.d.
mmmm分率 %	41	41	46	—	65	2
P %	—	—	—	76	—	—
rrrr/(1-mmmm)	0.04	0.04	0.04	—	0.23	0.11
Mw/Mn	2.4	2.0	2.5	6.1	2.7	2.2
[η] dl/g	2.5	4.4	2.5	0.7	2.1	1.9
2.1 挿入分率 %	0	0	0	—	0	4.4
1.3 挿入分率 %	0	0	0	—	0	0
沸騰ジエチルエーテル抽出量 重量%	30	29	25	56	12	63
Tc °C	n.d.	n.d.	n.d.	18	104	n.d.

n.d. : 観測されない
 実施例 1 とは、実施例 II-1 の意である。以下、同様

第II-3表

項 目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	参考例
引張弾性率 MPa	31	34	52	60	330	2	85
内部ヘイズ %	4	3	4	10	60	4	10
弾性回復率 %	69	78	33	28	回復なし	79	回復なし
フロッピング性 kg/cm ²	5	5	4	6	0	剥離せず	3
アイゾット衝撃強度 KJ/m ²	2.8	3.4	2.5	5.0	2.1	4.3	破断せず

アイゾット 衝撃強度：ノッチあり、－5℃雰囲気にて測定

表 4-11

項 目	実施例 1	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
造核剤	—	ゲルオール MD	ゲルオール MD	ゲルオール MD	ゲルオール MD	NA-11
造核剤添加量 ppm	—	1000	2000	5000	10000	2000
T _m °C	n. d.	n. d.	64	65	64	64
T _c °C	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
引張弾性率 MPa	30	32	35	41	42	32
内部へイズ %	4	5	5	5	4	5
弾性回復率 %	69	70	72	75	76	76
70℃ 衝撃強度 KJ/m ²	2.8	3.2	2.9	5.0	2.9	7.1

70℃ 衝撃強度：ノッチあり、-5℃雰囲気にて測定

第Ⅱ-5表

項 目	実施例10	実施例11	実施例12	比較例1	比較例3	比較例4
引張弾性率 MPa	190	230	560	330	1500	240
内部ヘイズ %	33	43	54	60	44	71
弾性回復率 %	20	1	回復なし	回復なし	回復なし	回復なし
アイソット衝撃強度 KJ/m ²	2.5	2.4	1.9	2.1	1.9	1.6

アイソット衝撃強度：ノッチあり、-5℃雰囲気にて測定

〔第三発明〕

まず、本発明の重合体の樹脂特性及び物性の評価方法について説明する。

(1) $[\eta]$ の測定

第一発明において述べたのと同じ方法により行なった。

(2) ペンタッド分率および異常挿入分率の測定

第二発明において述べたのと同じ方法により行なった。

(3) 共重合体中のモノマー単位の含有量 (モル%)

第二発明において述べたのと同じ方法により行なった。

(4) 分子量分布 (M_w/M_n) の測定

第一発明において述べたのと同じ方法により行なった。

(5) DSC測定

第二発明において述べたのと同じ方法により行なった。

(6) 昇温分別クロマトグラフ

第一発明において述べたのと同じ方法により行なった。

(7) ヘキサンに溶出する成分量 (H 2 5)

第二発明において述べたのと同じ方法により行なった。

(8) 沸騰ジエチルエーテル抽出量の測定

第一発明において述べたのと同じ方法により行なった。

(9) 熔融粘弾性の周波数分散測定

(η^*) ($\text{Pa} \cdot \text{s}$) は、レオメトリクス社 (製) の回転型レオメーター (A R E S) において平行プレート (直径 25 mm, ギャブ 1 mm) を用い、温度 230℃、初期ひずみ 20% 以下の条件にて行った。

(10) 引張弾性率

第二発明において述べたのと同じ方法により行なった。

〔実施例III-1〕プロピレン単独重合体

(1) 触媒の調製

(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-n-ブチルインデン) ジルコニウムジクロライドの合成

シュレンク瓶に (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (インデン) を 0.83 g (2.4 mmol) とエーテル 50 mL を入れる。-78℃に冷却し n-BuLi (ヘキサン溶液 1.6 M) を 3.1 mL (5.0 mmol) 加えた後、室温で 12 時間攪拌する。溶媒を留去し得られた固体をヘキサン 20 mL で洗浄することによりリチウム塩をエーテル付加体として 1.1 g (2.3 mmol) 得る。このリチウム塩を THF 50 mL に溶解し -78℃に冷却する。臭化 n-ブチル 0.57 mL (5.3 mmol) をゆっくりと滴下し室温で 12 時間攪拌する。溶媒を留去しヘキサン 50 mL で抽出したあと溶媒を除去して (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-n-ブチルインデン) を 0.81 g (1.77 mmol) 得た。(収率 74%)

次に、窒素気流下においてシュレンク瓶に前記で得られた (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-n-ブチルインデン) を 0.81 g (1.77 mmol) とエーテル 100 mL を入れる。-78℃に冷却し n-BuLi (ヘキサン溶液 1.54 M) を 2.7 mL (4.15 mmol) 加えた後、室温で 12 時間攪拌する。溶媒を留去し、得られた固体をヘキサンで洗浄することによりリチウム塩をエーテル付加体として 0.28 g (1.43 mmol) 得た。

窒素気流下で前記で得られたリチウム塩をトルエン 50 mL に溶解する。-78℃に冷却し、ここへ予め -78℃に冷却した四塩化ジルコニ

ウム 0.33 g (1.42 mmol) のトルエン (50 mL) 懸濁液を滴下する。滴下後、室温で6時間攪拌する。その後ろ過し、ろ液の溶媒を留去する。ジクロロメタンより再結晶化することにより (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-n-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロライドを 0.2 g (0.32 mmol) 得た。(収率 22%)

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3) による測定の結果は、：
 δ 0.88, 0.99 (12H, ジメチルシリレン), 0.7-1.0, 1.1-1.5 (18H, n-Bu), 7.0-7.6 (8H, ベンゼン環プロトン) であった。

(2) プロピレンの単独重合

攪拌装置付き 1 L ステレンレス製耐圧オートクレーブを 80 °C に加熱し、充分充分減圧乾燥した後、乾燥窒素で大気圧に戻し室温まで冷却した。乾燥窒素気流下、乾燥脱酸素ヘプタン 400 mL、トリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 (2.0 M) を 0.5 mL (1.0 mmol) 投入し、350 rpm でしばらく攪拌した。一方、十分に窒素置換された 50 mL シュレンク管に窒素気流下でトルエン (10 mL) およびトリイソブチルアルミニウムヘプタン溶液 (2 M, 0.5 mL, 1.0 mmol) を投入し、メチルアルミノキサンのトルエン溶液 (1.43 M, 0.35 mL, 0.5 mmol) および前記 (1) で得た (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-n-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロライドのヘプタンスラリー (5 $\mu\text{mol/mL}$, 0.1 mL, 0.5 μmol) を加え、室温で5分間攪拌した。そして、触媒スラリーをオートクレーブに素早く投入した。

(1 段目重合)

その後、400 r p mで攪拌を開始し、プロピレンを全圧8.0 k g / c m² Gにゆっくりと昇圧し、同時にゆっくりと温度を70℃まで昇温した。20分間重合を実施した。

(2 段目重合)

その後、5分間かけて温度を30℃まで降温し、さらに35分間重合を実施した反応終了後、未反応のプロピレンを脱圧により除去した。反応混合物を2 Lのメタノールに投入してポリプロピレンを沈殿させ、ろ過乾燥することによりポリプロピレンを17 g得た。前記の樹脂特性及び物性を測定し、得られた結果を第III-1表に示す。表中、実施例1とは、実施例III-1を表している。実施例2以下、比較例についても同様である。

[実施例III-2] プロピレンの単独重合 (2 段目重合時に、水素を添加)
(触媒調製)

実施例III-1と同様に行った。

(1 段目重合)

その後、400 r p mで攪拌を開始し、プロピレンを全圧8.0 k g / c m² Gにゆっくりと昇圧し、同時にゆっくりと温度を50℃まで昇温した。20分間重合を実施した。

(2 段目重合)

その後、未反応のプロピレンを1.0 k g / c m² Gになるまで脱圧した。その後、水素を0.3 k g / c m² Gになるまで、投入した。そして、プロピレンを全圧8.0 k g / c m² Gにゆっくりと昇圧し、重合温度を70℃まで昇温し、30分間、重合を実施した。反応終了後、未反応のプロピレンを脱圧により除去した。反応混合物を2 Lのメタノ

ールに投入してポリプロピレンを沈殿させ、ろ過乾燥することによりポリプロピレンを32 g得た。前記の樹脂特性及び物性を測定し、得られた結果を第III-1表に示す。

〔実施例III-3〕プロピレン系共重合体

(1) (1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロライドの調製

第一発明における実施例I-1において述べたのと同じ方法により行なった。

(2) プロピレン/エチレンの共重合

内容積2リットルのステンレス製オートクレーブにトルエン1.2リットル、トリイソブチルアルミニウム1.5ミリモル、メチルアルミノキサン(アルベマール社製)10(A1)ミリモル、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロライド20マイクロモルを投入し、30℃に昇温し、エチレン/プロピレン混合ガス(エチレン/プロピレンモル比=1/100)を導入した。全圧で7.0 kg/cm² Gになるように余剰ガスを排出し、系内のガス組成比を均一に保ちながら60分重合後、内容物を取り出し、減圧下、乾燥することにより、プロピレン系共重合体を得た。前記の樹脂特性及び物性を測定し、得られた結果を第III-1表に示す。

〔比較例III-1〕プロピレンの単段重合(水素を添加)

(触媒調製)

実施例III-1と同様に行った。

(重合)

その後、水素を圧力を1.0 kg/cm² Gになるまで投入し、そして、400 rpmで攪拌を開始した。次に、プロピレンを全圧8.0

kg/cm^2 Gにゆっくりと昇圧し、同時にゆっくりと温度を 50°C まで昇温し、60分間重合を実施した。反応終了後、未反応のプロピレンを脱圧により除去した。反応混合物を2Lのメタノールに投入してポリプロピレンを沈殿させ、ろ過乾燥することによりポリプロピレンを38g得た。前記の樹脂特性及び物性を測定し、得られた結果を第III-1表に示す。

〔比較例III-2〕プロピレンの単段重合（水素なし）

（触媒調製）

実施例III-1と同様に行った。

（重合）

そして、400rpmで撹拌を開始した。次に、プロピレンを全圧 8.0 kg/cm^2 Gにゆっくりと昇圧し、同時にゆっくりと温度を 30°C まで昇温し、60分間重合を実施した。反応終了後、未反応のプロピレンを脱圧により除去した。そして、反応混合物を2Lのメタノールに投入してポリプロピレンを沈殿させ、ろ過乾燥することによりポリプロピレンを13g得た。前記の樹脂特性及び物性を測定し、得られた結果を第III-1表に示す。

第Ⅲ-1表

	項 目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
樹 脂 特 性 物 性	ジフェノール 含量 重量%	—	—	10	—	—
	H 2 5 重量%	15	17	42	17	15
	T _m °C	n. d.	n. d.	76	n. d.	n. d.
	ΔH J/mol	n. d.	n. d.	19	n. d.	n. d.
	6 × (T _m - 140)	—	—	-384	—	—
	mmmm分率 重量%	40	41	—	41	42
	P 重量%	—	—	76	—	—
	rrrr/(1-mmmm)	0.04	0.04	—	0.04	0.04
	M _w /M _n	9.6	4.5	6.1	2.1	2.2
	[η] dl/g	10.3	2.8	0.7	3.0	13.7
性 物 性	W 2 5 重量%	94	93	56	93	94
	η* Pa · s	1590	920	840	1230	2930
	1 5 9 η + 7 4 3	2381	1185	854	1218	2921
	2.1 挿入分率 重量%	0	0	0	0	4.4
	1.3 挿入分率 重量%	0	0	0	0	0
	沸騰ジエチレン抽出量 重量%	25	30	56	31	23
	T _c °C	n. d.	n. d.	18	n. d.	n. d.
	引張弾性率 MPa	37	30	60	26	47

n. d. : 観測されない

〔第四発明〕

本発明の重合体の樹脂特性及び物性の評価方法について説明する。

(1) $[\eta]$ の測定

第二発明において述べたのと同じ方法により行なった。

(2) ペンタッド分率および異常挿入分率の測定

第二発明において述べたのと同じ方法により行なった。

(3) 共重合体中のコモノマー単位の含有量 (モル%))

第二発明において述べたのと同じ方法により行なった。

(4) 分子量分布 (M_w/M_n) の測定

第一発明において述べたのと同じ方法により行なった。

(5) DSC測定

第二発明において述べたのと同じ方法により行なった。

(6) 昇温分別クロマトグラフ

第一発明において述べたのと同じ方法により行なった。

(7) 引張弾性率

第二発明において述べたのと同じ方法により行なった。

(8) 内部ヘイズ

第二発明において述べたのと同じ方法により行なった。

(9) 弾性回復率

特開平 5-132590 に記載の方法と同様に行なった。すなわち、プロピレン系重合体をプレス成形し、試験片として JIS-2 号ダンベルを作成した。ダンベルの定幅部に 25 mm 間隔の印をつけ、これを L_0 とした。この試験片を引張試験機にてチャック間距離 80 mm から 160 mm まで引き速度 50 mm/min にて延伸した後、-50 mm/min にてチャック間を初期の距離まで戻し、1 分後にダンベルにつけた印の間隔を測定し、これを L_1 とした。以下の式にて弾性回復率

を算出した。この値が0以下の場合は、「回復なし」とした。

$$\cdot \left[(2L_0 - L_1) / L_0 \right] \times 100$$

・ L_0 : ダンベルにつけた印の初期の長さ

・ L_1 : ダンベルにつけた印の延伸後の長さ

(10) アンチブロッキング性

プロピレン系重合体をプレス成形して試験片を作成し、下記の条件で接着させた後、引張試験機にて剥離強度を測定した。

・ 試験片 : $15\text{ mm} \times 62.5\text{ mm} \times 2\text{ mm}$

・ 接着条件 : 接着温度 40°C 、接着面積 $15\text{ mm} \times 31\text{ mm}$ 、圧着荷重 0.7 Kg 、3時間

・ せん断剥離条件 : クロスヘッド速度 50 mm/min

(11) アイゾット衝撃強度

プロピレン系重合体をプレス成形して試験片を作成し、JIS K-7110に準拠し、試験片厚み = 3 mm 、雰囲気温度 -5°C にて測定した。

(12) ヘキサン溶媒へ溶出する成分量 (H25)

第二発明において述べたのと同じ方法により行なった。

(13) 沸騰ジエチルエーテル抽出量の測定

第一発明において述べたのと同じ方法により行なった。

(14) 密度

密度の測定は、JIS K7112に準拠して測定した。

(15) ガラス転移温度 (T_g)

ガラス転移温度 (T_g) の測定はJIS K7198のA法 (引張振動法) に従って以下の条件で行った。

・ 周波数 10 Hz

・ 荷重 300 g

・測定範囲 $-140^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$

(16) ビカット軟化点

ビカット軟化点は、JIS K7206に準拠して測定した。

[実施例IV-1]

(1) メチルアルミノキサン／シリカ担体の調製

十分に窒素置換された滴下ロート付き500mLガラス製容器にトルエン(500mL)を仕込み、 200°C 、3時間、窒素気流下で焼成した富士シリシア製シリカ(SiO_2 とも記す)4.04gを加え、400rpmで攪拌した。そして、 0°C でアルベマール社製のメチルアルミノキサン(MAOとも記す)／トルエン溶液(29.8mL)を45分間かけてゆっくり加えた。さらに 0°C で1時間、室温で1時間、 80°C で4時間攪拌した。反応終了後放冷し、 60°C まで冷却した時点で上澄み液をトルエン(200mL)で3回、ヘプタン(200mL)で3回デカンテーションにより洗浄し目的物を得た。最後にヘプタンスラリーとして、シュレンク管に保存した。UV定量法により測定したアルミニウム担持量は12.06%であった。

(2) (ジメチルシリレン) 2 (3-n-ブチルインデニル) 2 ジルコニウムジクロライドの合成

第二発明、実施例II-1において述べたのと同じ方法により行なった。

(3) rac-Me₂Si(2-Et-4, 5-BenzInd)₂ ZrCl₂ [ラセミ-ジメチルシリレンビス(2-エチル-4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロライド] の合成

特開平6-184179号公報、特開平7-196734号公報に基づき、以下の(I)～(VI)のように合成した。

・ジエチル-エチル(2-ナフチルメチル) マロナート(I) の合成

7. 63 g (320 mmol) のナトリウムを200 mLの無水エタノール中で加熱下に溶解し、そして58.1 mL (310 mmol) のジエチルエチルマロナートを室温で滴下する。300 mLのエタノールに64 g (310 mmol) の2-ブロモナフタレンを溶解した溶液を0℃でゆっくり滴下し、反応混合物を還流下に5時間加熱する。氷水にこれを注ぎ、酢酸エチルで抽出する。有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を留去する。油状残渣にヘキサン50 mLを加え、0℃に冷却することにより(I)が固体として71.2 g得られた。(収率70%)

・2-エチル-3-ナフチルプロピオン酸(II)の合成

水100 mLに33.8 g (603 mmol) の水酸化カリウムを溶解した溶液を、エタノール150 mL中で49.3 g (150 mmol) の化合物(I)に滴下し、反応混合物を4時間加熱還流する。溶媒を留去した後、得られた固体に酢酸エチル、水を加え塩酸でpH1に調整する。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、有機相の溶媒を留去する。残渣にヘキサンを加え攪拌する。得られた褐色固体をフラスコにとり、175℃に加熱する。気体の発生が終了するまで加熱を行い、室温まで冷却し、褐色固体の(II)が30 g得られた。(収率87%)

・2-エチル-6,7-ベンゾインダン-1-オン(III)の合成

化合物(II)30 g (131 mmol) にチオニルクロライド29 mLを添加し、得られた混合物を30分間加熱還流する。その後、過剰のチオニルクロライドを減圧下留去する。残渣に塩化メチレン50 mLを加える。この溶液を、100 mLの塩化メチレンに三塩化アルミニウム35 g (262 mmol) を懸濁させた溶液にゆっくり滴下し、滴下終了後さらに30分間加熱還流する。これを氷の上に注ぎ、塩化メチレンで抽出する。有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を留去する。黒褐色油状物を展開溶媒ヘキサン/酢酸エチル=8:2にてシリカゲル

カラムクロマトグラフィー処理し、化合物 (I I I) を 11.3 g 得た。

(収率 41%)

・ 2-エチル-4, 5-ベンゾインデン (I V) の合成

400 mL の THF/メタノール混合溶媒 (2:1) に 11.3 g (53.7 mmol) の インダノン (I I I) を溶解させ、ここへ 3.0 g (80.5 mmol) の 水素化硼素ナトリウムを少量ずつ添加する。さらに反応混合物を室温で 12 時間攪拌する。この溶液を氷の上に注ぎ、さらに塩酸を加える。エーテルで抽出し、有機相を水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥する。溶媒を留去した後、橙色油状物を 300 mL のトルエンに溶解し、この溶液を 0.77 g (4.26 mmol) の p-トルエンスルホン酸と一緒に 15 分間 80℃ に加熱する。室温に戻し水で数回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を留去する。残渣を展開溶媒ヘキサン/酢酸エチル=20:1 にてシリカゲルカラムクロマトグラフィー処理し、化合物 (I V) を無色油状物として 6.2 g 得た。(収率 59%)

・ ジメチルビス (2-エチル-4, 5-ベンゾインデニル) シラン (V) の合成

6.2 g (31.7 mmol) の インデン (I V) を THF 50 mL に溶解し、n-ブチルリチウム 20.7 mL (31.7 mmol, 1.53 M ヘキサン溶液) を滴下する。反応混合物を 1 時間加熱還流する。この溶液を 10 mL の THF に 1.93 g (15 mmol) の ジメチルジクロロシランを加えた溶液に滴下し、6 時間加熱還流する。反応溶液を加水分解しエーテルで抽出する。有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥し溶媒を留去する。残渣を展開溶媒ヘキサン/酢酸エチル 3%) にて、シリカゲルカラムクロマトグラフィー処理し、化合物 (V) を 2.8 g 得た。(収率 41%)

• r a c - M e ₂ S i (2 - E t - 4 , 5 - B e n z I n d) ₂ Z r C l ₂ [ラセミージメチルシリレンビス (2-エチル-4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロライド] (V I) の合成

2. 8 g (6. 3 m m o l) の化合物 (V) に T H F 2 0 m L を加えここへ n - プチルリチウム 1 0. 3 m L (1 5. 8 m m o l , 1. 5 3 M ヘキサン溶液) を滴下する。反応混合物を室温で 1 2 時間攪拌する。溶媒を留去した後、残渣をヘキサンで洗浄する。得られた粉末を減圧下乾燥する。これを塩化メチレン 2 5 m L に懸濁させ、ここへ 2 5 m L の塩化メチレンに懸濁させた四塩化ジルコニウム 1. 5 g (6. 3 m m o l) を添加する。反応混合物を室温で 1 2 時間攪拌後、溶媒を留去し残渣をトルエン 2 0 m L で抽出する。トルエン抽出の残留物を塩化メチレンで抽出し、この抽出液を濃縮して冷蔵することにより 1. 3 g のメタロセン (V I) を得た。(収率 3 5 %)

(4) 共担持触媒 (1) の調製

十分に窒素置換された 5 0 m L シュレンク管に窒素気流下でヘプタン (5 m L) およびトリイソブチルアルミニウム (2 M, 0. 2 5 m L, 0. 5 m m o l) を仕込み、その後、上記で得られた M A O / S i O ₂ 担体のヘプタンスラリー (A l 換算: 0. 3 7 m o l / L, 1 3. 6 m L, 5 m m o l) およびビスー (ジメチルシリレン) - ビスー (3- n - プチルインデニル) ジルコニウムジクロライド [(S i M e ₂) (S i M e ₂) (3 - n - B u I n d) ₂ Z r C l ₂] のヘプタンスラリー (5 μ m o l / m L , 2. 5 m L , 1 2. 5 μ m o l) 、ジメチルシリレン- ビスー (2-エチル-4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロライド [S i M e ₂ (2 - E t - 4 , 5 - B z I n d) ₂ Z r C l ₂] のヘプタンスラリー (1 0 μ m o l / m L , 0.

25 mL, 2.5 mmol) を加え室温30分間攪拌し共担持触媒(1)を得た。

(5) プロピレンの気相重合

5 Lのオートクレーブに触媒分散剤としてポリプロピレンパウダー(ホモPP, 粒径720 μm以上) 100 gを仕込み、70℃で20分間、真空乾燥を行った。窒素で復圧した後、窒素気流下で攪拌(200 rpm)しながら、トリイソブチルアルミニウム(2M, 1.25 mL, 2.5 mmol)を加えた。15分間攪拌した後、さらに(3)で調製した共担持触媒(1)を加え5分間攪拌した。この時点(50℃、常圧、200 rpm)から、反応器温度70℃、プロピレン圧28 kg/cm² G、回転数350 rpmまで、30分間かけて昇温、昇圧し、引き続き60分間気相重合を行った。その結果、壁に付着のないパウダー状のポリマーが得られた。収量は260 gであった。得られたポリマーについて、前記のジエチルエーテル抽出を行い、樹脂特性を測定した。得られた結果を第IV-1表に示す。表中、実施例1とは、実施例IV-1を表している。実施例2以下、比較例についても同様である。

[実施例IV-2]

(1) 担持触媒(1)の調製

十分に窒素置換された50 mL シュレンク管に窒素気流下でヘプタン(5 mL) およびトリイソブチルアルミニウム(2M, 0.25 mL, 0.5 mmol)を仕込み、その後、実施例IV-1の(1)で得たMAO/SiO₂担体のヘプタンラリー(Al換算: 0.37 mol/L, 13.6 mL, 5 mmol) および実施例IV-1の(3)で得たジメチルシリレンービス-(2-エチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライド[SiMe₂ (2-Et-4,5-BzInd)]

2 ZrCl_2] のヘプタンスラリー ($10 \mu\text{mol/mL}$, 0.25 mL , $2.5 \mu\text{mol}$) を加え室温 30 分間攪拌し担持触媒 (1) を得た。

(2) 一段目が担持した高規則性メタロセン触媒、二段目が担持した低規則性メタロセン触媒によるプロピレンの気相 2 段重合

<一段目重合>

5 L のオートクレーブに触媒分散剤としてポリプレピレンパウダー (ホモ PP, 粒径 $720 \mu\text{m}$ 以上) 100 g を仕込み、 70°C で 20 分間、真空乾燥を行った。窒素で復圧した後、窒素気流下で攪拌 (200 rpm) しながら、トリイソブチルアルミニウム (2M, 1.25 mL , 2.5 mmol) を加えた。15 分間攪拌した後、さらに (1) で調製した担持触媒 (1) を加え 5 分間攪拌した。この時点 (50°C 、常圧、 200 rpm) から、反応器温度 70°C 、プロピレン圧 $28 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ 、回転数 350 rpm まで、30 分間かけて昇温、昇圧、引き続き 20 分間気相重合を行った。

<二段目重合>

その後、あらかじめ、十分に窒素置換された 50 mL シュレンク管に窒素気流下でトルエン (10 mL) およびトリイソブチルアルミニウムヘプタン溶液 (2M, 0.25 mL , 0.5 mmol) を投入し、実施例 IV-1 (1) で得られた MAO/ SiO_2 担体のヘプタンスラリー (A1 換算: 0.37 mol/L , $6. \text{ mL}$, 2.5 mmol) および実施例 IV-1 の (2) で得たビスー (ジメチルシリレン) -ビスー (3-*n*-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロライド [$(\text{SiMe}_2) (\text{SiMe}_2) (3\text{-n-BuInd})_2 \text{ ZrCl}_2$] のヘプタンスラリー ($5 \mu\text{mol/mL}$, 0.1 mL , $0.5 \mu\text{mol}$) を加え、窒

温で5分間攪拌して担持触媒(2)を調整した。この溶液を触媒投入管を用いてオートクレーブに投入した。そして、さらに全圧 $28\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ 、温度 70°C で40分間重合を行った。その結果、壁に付着のないパウダー状のポリマーが得られた。収量は 200 g であった。得られたポリマーについて、前記のジエチル特性を測定した。得られた結果を第IV-1表に示す。

[実施例IV-3]

(1) 固体触媒成分の調製

内容積 5 L の攪拌器付三つ口フラスコを窒素で置換した後、脱水処理したヘプタンを 500 mL 、ジエトキシマグネシウム 160 g (1.4 M)を加えた。 40°C に加熱し四塩化珪素 28.5 mL (225 mM)を加えて20分攪拌し、ジエチルフタレート 25.2 mL (127 mM)を添加した。溶液を 80°C まで昇温し、引き続き四塩化チタンを滴下ロートを用いて 461 mL (4.2 M)滴下し、内温 110°C 、2時間攪拌して担持を行った。その後脱水ヘプタンを用いて充分洗浄した。更に四塩化チタンを 768 mL (7 M)加え、内温を 110°C とし2時間攪拌して2回目の担持操作とした。その後脱水ヘプタンを用いて充分洗浄を行い固体成分Aを得た (Ti 担持量 = $3.0\text{ wt}\%$)。

(2) 固体触媒成分の予備重合

窒素で置換した内容積 1 L の攪拌器付三つ口フラスコに上記固体触媒成分 60 g (37.6 mM-Ti)を含むヘプタンスラリーを投入し、更に脱水処理したヘプタンを加えて全量を 500 mL とした。溶液を 10°C に制御しながら攪拌し、トリエチルアルミニウム 24.8 mM 、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン 12.4 mM を加えた。 10°C のまま、40分プロピレンを所定量吸収させ、残留モノマーを窒素パージしてヘプタンを用いて充分洗浄を行い、予備重合触媒Bを 65 g 得た(シ

ール量 = 0.083 g PP / g 固体触媒)。

(3) 1 段目が予備重合した Mg-Ti 系触媒、2 段目が低規則性メタロセン触媒によるプロピレンのスラリー 2 段重合

<一段目重合>

内容積 1 L の攪拌機付ステンレス製オートクレーブを充分乾燥し、窒素置換の後、室温にて脱水処理したヘプタン 400 mL を加えた。トリエチルアルミニウム 2 mM、触媒 B を 8.6 mg 加え、水素を $1 \text{ kg} / \text{cm}^2$ G 張り込み、続いてプロピレンを導入しながら 80°C、全圧 $8 \text{ kg} / \text{cm}^2$ G まで昇温昇圧してから、20 分間重合を行った。その後、50°C まで降温、脱圧した。

<二段目重合>

次に、あらかじめ、十分に窒素置換された 50 mL シュレンク管に窒素気流下でトルエン (10 mL) およびトリイソブチルアルミニウムヘプタン溶液 (2 M, 0.5 mL, 1.0 mmol) を投入し、MAO のトルエン溶液 (1.43 M, 0.35 mL, 0.5 mmol) および実施例 IV-1 の (2) で得たビスー (ジメチルシリレン) -ビスー (3-n-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロライド [(SiMe₂) (SiMe₂) (3-n-BuInd)₂ ZrCl₂] のヘプタンスラリー (5 μmol/mL, 0.5 mL, 2.5 μmol) を加え、室温で 5 分間攪拌して触媒 (3) を調製した。この触媒の溶液を触媒投入管を用いてオートクレーブに投入した。そして、プロピレンを全圧 $8 \text{ kg} / \text{cm}^2$ G にゆっくりと昇圧し、重合温度 70°C にて 40 分間重合を行った。反応終了後、未反応のプロピレンを脱圧により除去した。反応混合物を 2 L のメタノールに投入してポリプロピレンを沈殿させ、ろ過乾燥することによりポリプロピレンを 21 g 得た。得られたポリマ

一について、前記のジエチルエーテル抽出を行い、樹脂特性を測定した。得られた結果を第IV-1表に示す。

〔実施例IV-4〕 一段目が予備重合したMg-Ti系触媒、二段目が低規則性メタロセン触媒によるプロピレンの気相2段重合

<一段目重合>

5 Lのオートクレーブに触媒分散剤としてポリプレピレンパウダー（ホモPP，粒径 $720\mu\text{m}$ 以上）30 gを仕込み、 70°C で20分間、真空乾燥を行った。窒素で復圧した後、窒素気流下で攪拌（ 200rpm ）しながら、トリエチルアルミニウム（2M，1.8 mL，3.6 mmol）を加えた。15分間攪拌した後、減圧した。その後、水素を $3\text{kg}/\text{cm}^2$ G張り込み、プロピレンを全圧 $28\text{kg}/\text{cm}^2$ Gまで張り込んだ。その後、触媒投入管を用いて、ヘプタン（10 mL）、トリエチルアルミニウム（2M，0.2 mL，0.4 mmol）、触媒B（17.3 mg、Ti：0.01 mmol）の混合物を投入し、回転数 400rpm で20分間、気相重合を行った。

<二段目重合>

その後、実施例IV-3の（3）と同様に調製した触媒（3）の溶液をオートクレーブに投入した。そして、さらに全圧 $28\text{kg}/\text{cm}^2$ G、温度 70°C にて40分間重合を行なった。その結果、壁に付着のないパウダー状のポリマーが得られた。収量は270 gであった。得られたポリマーについて、前記のジエチルエーテル抽出を行い、樹脂特性を測定した。得られた結果を第IV-1表に示す。

〔実施例IV-5〕 一段目が高規則性メタロセン触媒、二段目が低規則性メタロセン触媒によるプロピレンのスラリー2段重合

<一段目重合>

攪拌装置付き 1 L ステレンレス製耐圧オートクレーブを 80℃ に加熱し、充分減圧乾燥した後、乾燥窒素で大気圧に戻し室温まで冷却した。乾燥窒素気流下、乾燥脱酸素ヘプタン 400 mL、トリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 (2.0 M, 0.5 mL, 1.0 mmol) を投入し、350 rpm でしばらく攪拌した。一方、十分に窒素置換された 50 mL シュレンク管に窒素気流下でトルエン (10 mL) およびトリイソブチルアルミニウムヘプタン溶液 (2 M, 0.5 mL, 1.0 mmol) を投入し、MAO のトルエン溶液 (1.43 M, 0.35 mL, 0.5 mmol) および実施例 IV-1 の (3) で得たジメチルシリレンービス (2-エチル-4,5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロライド $[\text{SiMe}_2(2\text{-Et-4,5-BzInd})_2\text{ZrCl}_2]$ のヘプタンスラリー (1 $\mu\text{mol/mL}$, 0.1 mL, 0.1 μmol) を加え、室温で 5 分間攪拌した。そして、触媒スラリーをオートクレーブに素早く投入した。その後、1200 rpm で攪拌を開始し、プロピレンを全圧 8.0 kg/cm² G にゆっくりと昇圧し、同時にゆっくりと温度を 50℃ まで昇温した。20 分間重合を実施した。その後、未反応のプロピレンを脱圧により除去した。

<二段目重合>

そして、実施例 IV-3 の (3) と同様に調製した触媒 (3) の溶液をオートクレーブに投入した。そして、プロピレンを全圧 8.0 kg/cm² G にゆっくりと昇圧し、50℃ にて、40 分重合した。重合終了後、未反応のプロピレンを脱圧により除去した。重合体を 2 L のメタノールに投入してポリプロピレンを沈殿させ、ろ過乾燥することによりポリプロピレンを 31 g 得た。得られたポリマーについて、前記のジエチルエーテル抽出を行い、樹脂特性を測定した。得られた結果を第 IV-1

表に示す。

〔実施例IV-6〕 共触媒によるプロピレンの重合

攪拌装置付き 1 L ステレンレス製耐圧オートクレーブを 80℃ に加熱し、充分減圧乾燥した後、乾燥窒素で大気圧に戻し室温まで冷却した。乾燥窒素気流下、乾燥脱酸素ヘプタン 400 mL、トリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 (2.0 M) を 1.0 mL (2.0 mmol) 投入し、350 rpm でしばらく攪拌した。一方、十分に窒素置換された 50 mL シュレンク管に窒素気流下でトルエン (10 mL) およびトリイソブチルアルミニウムヘプタン溶液 (2 M, 0.5 mmol, 1.0 mmol) を投入し、MAO のトルエン溶液 (1.43 M, 0.35 mL, 0.5 mmol) および実施例IV-1 の (2) で得たビスー (ジメチルシリレン) -ビスー (3-n-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロライド $[(SiMe_2)(SiMe_2)(3-n-BuInd)_2ZrCl_2]$ のヘプタンスラリー (5 μ mol/mL, 0.1 mL, 0.5 μ mol)、さらに実施例IV-1 の (3) で得たジメチルシリレン-ビスー (2-エチル-4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロライド $[SiMe_2(2-Et-4, 5-BzInd)_2ZrCl_2]$ のヘプタンスラリー (1 μ mol/mL, 0.1 mL, 0.1 μ mol) を加え、室温で 5 分間攪拌した。そして、触媒スラリーをオートクレーブに素早く投入した。

その後、1200 rpm で攪拌を開始し、プロピレンを全圧 8.0 kg/cm² G にゆっくりと昇圧し、同時にゆっくりと温度を 50℃ まで昇温した。20 分間重合を実施した。反応終了後、未反応のプロピレンを脱圧により除去した。反応混合物を 2 L のメタノールに投入してポリプロピレンを沈殿させ、ろ過乾燥することによりポリプロピレンを 2

2 g 得た。得られたポリマーについて、前記のジエチルエーテル抽出を行い、樹脂特性を測定した。得られた結果を第IV-1表に示す。

〔実施例IV-7〕 プロピレン系共重合体

(1) (1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロライドの調製

第一発明、実施例1-1において述べたのと同じ方法により行なった。

(2) プロピレン/エチレンの共重合

内容積2リットルのステンレス製オートクレーブにトルエン1.2リットル、

トリイソブチルアルミニウム1.5ミリモル、メチルアルミノキサン (アルベマール社製) 10 (Al) ミリモル、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロライド20マイクロモルを投入し、30℃に昇温し、エチレン/プロピレン混合ガス (エチレン/プロピレンモル比=1/100) を導入した。

全圧で7.0 kg/cm² Gになるように余剰ガスを排出し、系内のガス組成比を均一に保ちながら60分重合後、内容物を取り出し、減圧下、乾燥することにより、プロピレン系共重合体を得た。得られたポリマーについて、前記のジエチルエーテル抽出を行い、樹脂特性を測定した。得られた結果を第IV-1表に示す。

〔実施例IV-8〕 プロピレン単独重合体とPE樹脂のブレンド

(1) プロピレンの重合

内容積10リットルのステンレス製オートクレーブにヘプタン6リットル、トリイソブチルアルミニウム6ミリモル、さらに、メチルアルミノキサン (アルベマール社製) 5ミリモルと、実施例IV-1の(2)で得た(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン)

(3-n-ブチルインデニル) 2 ジルコニウムジクロライド5マイクロモルをトルエン中5分間予備接触させた触媒成分を投入した。ここで、水素0.5 kg/cm² -Gを導入した後、全圧で8.0 kg/cm² -Gまでプロピレンガスを導入し重合中圧力が一定になるように調圧器によりプロピレンを供給した。重合温度50℃で、30分間重合を行なった後、内容物を取り出し、減圧下、乾燥することにより、プロピレン単独重合体を得た。

(3) 配合及び混練

上記で得られたポリプロピレン単独重合体30重量部とPE系樹脂としてダウケミカル社(製)EG8100(ガラス転移温度T_g=-100℃)を70重量部に、以下の添加剤を処方し、単軸押出機(塚田樹機製作所製: TLC 35-20型)にて押し出し造粒し、ペレットを得た。

(添加剤処方)

- ・フェノール系酸化防止剤: チバスペシャリティケミカルズ社製

イルガノックス1010

1000 ppm

- ・リン系酸化防止剤: チバスペシャリティケミカルズ社製

イルガフォス168

1000 ppm

(4) 樹脂特性及び物性の評価

前記した評価方法により評価した。得られた結果を第VI-2表及び第VI-3表に示す。

〔実施例IV-9〕樹脂ブレンド

実施例IV-8のプロピレン単独重合体を60重量部に及びPE系樹脂

としてダウケミカル社（製）EG8100（ガラス転移温度 $T_g = -100^\circ\text{C}$ ）を40重量部に変えた以外は実施例IV-8と同様に行った。得られた結果を第VI-3表に示す。

〔実施例IV-10〕樹脂ブレンド

実施例IV-8のプロピレン単独重合体を30重量部、出光石油化学（製）ポリプロピレンE105GM（ $T_c = 110^\circ\text{C}$ ）を、40重量部及びPE系樹脂としてダウケミカル社（製）EG8100（ガラス転移温度 $T_g = -100^\circ\text{C}$ ）を40重量部に変えた以外は実施例IV-8と同様に行った。得られた結果を第VI-3表に示す。

第IV-1表

項 目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
全ポリマー	—	—	—	—	—	—	10
モノマー含量 重量%	—	—	—	—	—	—	—
$[\eta]$ dl/g	2.6	2.1	1.4	2.4	3.2	3.4	0.7
沸騰ジエチルエーテル抽出量 重量%	25	19	9	22	27	15	56
mmn分率 重量%	40	39	41	39	42	39	—
P 重量%	—	—	—	—	—	—	76
rrrr/(l-mmm)	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	—
W25 重量%	95	96	94	95	94	95	56
Mw/Mn	2.3	2.2	2.4	2.2	2.3	2.3	6.1
$[\eta]$ dl/g	2.6	2.5	3.9	2.6	4.1	3.8	0.8
Tm °C	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	76
ΔH J/mol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	19
Tc °C	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	18
2.1 挿入分率 重量%	0	0	0	0	0	0	—
1.3 挿入分率 重量%	0	0	0	0	0	0	—

n.d. : 観測されない

第Ⅳ-2 表

実施例 8 で製造したプロピレン単独重合体 (a)

項 目	(a)
コモノマー 含量 モル%	— —
W25 重量%	93
H25 重量%	17
T _m °C	n.d.
ΔH J/mol	n.d.
6 × (T _m - 140)	— — — —
[η] dl/g	2.5
沸騰ジエチルエーテル抽出量 重量%	30
mmm分率 モル%	41
P モル%	— — — —
rrrr/(1-mmm)	0.04
M _w /M _n	2.4
2.1 挿入分率 モル%	0
1.3 挿入分率 モル%	0
T _c °C	n.d.

n.d. : 観測されない

第IV-3 表

	項 目	実施例 8	実施例 9	実施例10
配合割合	(a) 成分 重量%	3 0	6 0	3 0
	EG8100 重量% _m	7 0	4 0	3 0
	E105GM 重量%	—	—	4 0
樹脂組成物	コモノマー 含量 モル%	—	—	—
	[η] dl/g	2.6	2.1	1.4
	沸騰ジエチルエーテル抽出量 重量%	25	19	9
物 性	引張弾性率 MPa	20	25	150
	弾性回復率 %	69	64	10
	アイソット 衝撃強度 KJ/m ²	破断せず	破断せず	破断せず
	ヒカト軟化点 °C	42	50	90

アイソット 衝撃強度：ノッチあり、-30℃雰囲気にて測定

〔第五発明〕

まず、本発明における樹脂特性及びフィルム品質の評価方法について説明する。

「樹脂特性の評価方法」

(1) $[\eta]$ の測定

第二発明において述べたのと同じ方法により行なった。

(2) ペンタッド分率および異常挿入分率の測定

第二発明において述べたのと同じ方法により行なった。

(3) 分子量分布 (M_w/M_n) の測定

第一発明において述べたのと同じ方法により行なった。

(4) DSC測定

第二発明において述べたのと同じ方法により行なった。

(5) 昇温分別クロマトグラフ

第一発明において述べたのと同じ方法により行なった。

(6) 引張弾性率

第一発明において述べたのと同じ方法により行なった。

(7) ヘキサンに溶出する成分量 (H_{25})

第二発明において述べたのと同じ方法により行なった。

「フィルム品質の評価法」

製膜したフィルムは全て温度 40°C にて24時間のアニール処理を行い、更に温度 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、湿度 $50 \pm 10\%$ で16時間以上の状態調節した後、同じ温度、湿度条件下で測定を行った

(1) ヒートシール温度、ヒートシール強度

JIS Z-1707に準拠して測定した。具体的には表面温度計により較正されたヒートシールバーにより以下の条件にてシールし、室温で一昼夜放置した後、室温で剥離速度を 200 mm/min にしたT型

剥離法により剥離強度（ヒートシール強度）を測定した。ヒートシール温度は剥離強度が 300 g / 15 mm になる温度と定義し、シール温度—剥離強度曲線から計算により求めた。

シール条件

シール面：金属ロール面／金属ロール面

シール面積：15 × 10 mm

シール圧力：2.0 Kg / cm²

シール時間：1 秒

シール温度：ヒートシール温度を内挿できるように数点

（2）透明性（ヘイズ）

JIS K 7105 に従い測定した

（3）引張弾性率

JIS K 7127 に準拠した引張試験により以下の条件にて測定した

クロスヘッド速度：500 mm / min

ロードセル：10 Kg

測定方向：マシン方向（MD）

（4）溶融粘弾性の周波数分散測定

レオメトリクス社製の回転型レオメーターにおいてコーンプレート（直径 25.0 mm、コーンアングル 0.10 ラジアン）を用い、温度 175℃、初期ひずみ 20% の条件にて溶融粘弾性の周波数分散測定を行った。周波数（ ω (rad/sec)）のときの複素弾性率 $G^* (i\omega)$ を応力 σ^* とひずみ γ^* により記述すると

$G^* (i\omega) = \sigma^* / \gamma^* = G'(\omega) + i G''(\omega)$ となる。但し、 i は虚数単位である。

〔実施例V-1〕

(1) 触媒の調製

(ジメチルシリレン) 2 (3-n-ブチルインデニル) 2 ジルコニウムジクロライドの合成

第二発明、実施例II-1において述べたのと同じ方法により行なった。

(2) プロピレンの重合

内容積10リットルのステンレス製オートクレーブにヘプタン6リットル、トリイソブチルアルミニウム6ミリモル、さらに、メチルアルミノキサン(アルベマール社製)5ミリモルと、前記で得た(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)(3-n-ブチルインデニル)2 ジルコニウムジクロライド5マイクロモルをトルエン中5分間予備接触させた触媒成分を投入した。ここで、水素0.5kg/cm² Gを導入した後、全圧で8.0kg/cm² Gまでプロピレンガスを導入し重合中圧力が一定になるように調圧器によりプロピレンを供給した。重合温度50℃で、30分間重合を行なった後、内容物を取り出し、減圧下、乾燥することにより、プロピレン単独重合体(B-1)を得た。

(3) 配合及び混練

上記で得られたポリプロピレン単独重合体(B-1)に以下の添加剤を処方し、単軸押出機(塚田樹機製作所製: TLC35-20型)にて押し出し造粒し、ペレットを得た。

(添加剤処方)

フェノール系酸化防止剤: チバスペシャリティケミカルズ社製

イルガノックス1010

1000ppm

リン系酸化防止剤：チバスペシャリティケミカルズ社製

P-E P Q

500 ppm

中和剤：ステアリン酸カルシウム：500 ppm

中和剤：DHT-4A：500 ppm

(4) 樹脂組成物の製造

プロピレン系重合体 [I] として上記の方法により製造したプロピレン系重合体 [a-1] 15重量部及び、結晶性プロピレン系重合体 [I1] として出光ポリプロF-704NPを85重量部ブレンダーに投入して良く混合し、さらに単軸押出機（塚田樹機製作所製：TLC35-20型）にて押出造粒した。

(5) フィルムの製膜

このようにして得たプロピレン系樹脂組成物のペレットから塚田樹機製作所製20mmφ押出機を用い、Tダイ出口における樹脂温度190℃、チルロール温度30℃、引取速度6m/minの条件にて膜厚50μmのフィルムに成形した

(6) 樹脂特性及び物性の評価

前記した評価方法により評価した。得られた結果を第V-1表及び第V-2表に示す。表中、実施例1とは、実施例V-1を表している。実施例2以下、比較例についても同様である。

〔実施例V-2〕

プロピレン系重合体 [a-1] 30重量部と出光ポリプロF-704NPを70重量部にブレンド比率を変更した以外は全て実施例V-1と同様に行った。得られた結果を第V-2表に示す。

〔実施例V-3〕

プロピレン系重合体〔a-1〕60重量部と出光ポリプロF-704NPを40重量部にブレンド比率を変更した以外は全て実施例V-1と同様に行った。得られた結果を第V-2表に示す。

〔比較例V-1〕

プロピレン系重合体〔a-1〕の代わりに日本合成ゴム株式会社のエチレン-プロピレン共重合体ゴム（グレード名：EP913Y）を使用した以外は全て実施例V-1と同様に行った。得られた結果を第V-2表に示す。

〔比較例V-2〕

プロピレン系重合体〔a-1〕の代わりに日本合成ゴム株式会社のエチレン-プロピレン共重合体ゴム（グレード名：EP913Y）を使用した以外は全て実施例V-2と同様に行った。得られた結果を第V-2表に示す。

〔比較例V-3〕

プロピレン系重合体〔a-1〕の代わりに日本合成ゴム株式会社のエチレン-プロピレン共重合体ゴム（グレード名：EP913Y）を使用した以外は全て実施例V-3と同様に行った。得られた結果を第V-2表に示す。

〔比較例V-4〕

プロピレン系重合体〔I〕をブレンドせず、出光ポリプロF-704NPを単独でを使用した以外は全て実施例V-1と同様に行った。得られた結果を第V-2表に示す。

〔比較例V-5〕

プロピレン系重合体〔I〕をブレンドせず、出光ポリプロF-454NPを単独でを使用した以外は全て実施例V-1と同様に行った。得られた結果を第V-2表に示す。

〔比較例V-6〕

プロピレン系重合体〔I〕をブレンドせず、出光TPO E2900を単独で使用了以外は全て実施例V-1と同様に行った。得られた結果を第V-2表に示す。

第V-1表

プロピレン系重合体 (I)	(a-1)
W 2 5 重量%	93
H 2 5 重量%	17
ΔH J/mol	n. d.
$6 \times (T_m - 140)$	—
mmmm分率 モル%	41
rrrr/(1-mmmm) モル%	4
2.1 挿入分率 モル%	0
1.3 挿入分率 モル%	0
Mw/Mn	2.4
$[\eta]$ dl/g	2.5
Tm °C	n. d.
Tc °C	n. d.
引張弾性率 MPa	31

n. d. : 観測されない

第 4-2 表

配合割合	プロピレン系重合体(I) (重量%)	実施例-1		実施例-2		実施例-3		比較例-1		比較例-2		比較例-3		比較例-4		比較例-5	
		(a-1)	(a-1)	(a-1)	(a-1)	(a-1)	(a-1)	EP913Y	F-704NP	EP913Y	F-704NP	EP913Y	F-704NP	EP913Y	F-704NP	EP913Y	F-704NP
樹脂特性	結晶性プロピレン系重合体(II) (重量%)	15	30	60	15	83	62	30	60	30	60	30	60	0	0	0	0
	ΔH_m (J/g)	88	73	41	83	62	38	70	40	70	40	70	40	100	100	100	100
物性	T_c (°C)	115.2	112.3	106.1	111.9	111.9	112.2	111.9	112.2	111.9	112.2	111.9	112.2	112.4	113.8	106.4	106.4
	(1/4) $\Delta H_m + 90$	112.1	108.3	100.3	110.7	105.5	99.6	105.5	99.6	105.5	99.6	105.5	99.6	115.1	111.7	108.1	108.1
	$\omega(G' = G'')$ (rad/sec)	21	16	12	47	70	100 <	25	25	25	25	25	25	25	25	18	18
	(1/10) $\Delta H_m + 15$	24	22	19	23	21	19	21	19	21	19	21	19	25	24	22	22
	ヘイズ (%)	1.8	1.8	3.6	2.1	11.0	5.5	1.6	61.0	13.5	13.5	13.5	13.5	1.6	61.0	13.5	13.5
物性	引張弾性率MD (MPa)	741	518	166	873	612	343	1040	856	486	486	486	486	1040	856	486	486
	ヒートシール温度 (°C)	152	144	130	145	138	129	155	154	158	158	158	158	155	154	154	158
	ヒートシール強度 (gf/15mm)																
	シール条件温度115°C						63										
	シール条件温度120°C						116										
	シール条件温度125°C						199										
	シール条件温度130°C			269			322										
	シール条件温度135°C			628			293										
	シール条件温度140°C		111	1031	209	303	344										
	シール条件温度145°C		333	1289	303	306	372										
	シール条件温度150°C	137	695	1505	455	329	339	155	124	88	88	88	88	155	124	88	88
	シール条件温度155°C	494	1359	1699	971	389	381	256	345	99	99	99	99	256	345	99	99
	シール条件温度160°C	1449	2920	2020	916	486	461	1052	600	443	443	443	443	1052	600	443	443
	シール条件温度165°C	3900	3087	2147	939	411	444	1682	1553	1553	1553	1553	1553	1682	1553	1553	1553
	シール条件温度170°C	3453	3353				483	2646	3641	3641	3641	3641	3641	2646	3641	3641	3641
	シール条件温度175°C	3662					525	3690	3479	3479	3479	3479	3479	3690	3479	3479	3479

〔第六発明〕

なお、各試験評価方法および判定方法は以下に示す通りである。

〔１〕〔 η 〕の測定方法

第一発明において述べたのと同じ方法により行なった。

〔２〕分子量分布 M_w/M_n 比の測定方法

第一発明において述べたのと同じ方法により行なった。

〔３〕アイソタクチックペンタッド分率

アイソタクチックペンタッド分率（mmmmモル分率％）は、Cheng H. N., Ewen J. A., Macromol. chem., 1989, 190, 1350に記載された ^{13}C -NMRスペクトルのピークの帰属に基づいてプロピレン構造単位５個の中、メソ構造（メチル基５個の配列が同一方向に配列するmmmm構造）を有するものの含まれる割合（％）をいい、以下の装置及び条件で求めた。

装置 : 日本電子社製のJNM-EX400型NMR装置

試料濃度 : 220mg/NMR溶媒 3 ml

NMR溶媒 : 1,2,4-トリクロロベンゼン/重ベンゼン (90/10vol%)

測定温度 : 130℃

パルス幅 : 45°

パルス繰返し時間 : 4秒

積算回数 : 10000回

〔４〕アイソタクチックペンタッド分率（mmmmモル分率％）と融点（ T_m ℃

）との関係が式（I）

$$T_m \leq [\text{mmmm}] + 65 \quad \dots (I)$$

を満足しているときはOKとし、満足していないときはNOとした。

〔５〕引張弾性率

J I S K 7 1 2 7 N I 準拠した引張試験により測定した。測定条件はクロスヘッド速度が500 mm/分であり、測定方向がマシン方向(MD方向)である。

〔6〕引張弾性率(TM(MPa))とヒートシール温度(HST(℃))の関係が式(II)

$$TM \geq 22 \times HST - 1850 \quad \dots (II)$$

を満足しているときはOKとし、満足していないときはNOとした。

〔7〕フィルムインパクト(F. I)

フィルムインパクトは、衝撃破壊強度を示し、東洋精機製フィルムインパクトテスターにおいて、1インチ衝撃ヘッドを用いて測定したものである。

〔8〕ヒートシール温度(HST)

ヒートシール温度(HST)は、J I S K-1707に準拠して測定するものである。以下の融着条件でシール後、室温で一昼夜放置し、その後室温で剥離速度を200 mm/分にしてT型剥離法で剥離強度を測定し、これより得られるシール強度-剥離強度曲線から剥離強度が300 g/15 mmになる温度を計算して求め、この温度をヒートシール温度とする。フィルム厚みは25 μmを代表値とする。

融着条件

シール時間: 2 秒

シール面積: 15×10 mm

シール圧力: 5.3 kg/cm²

シール温度: ヒートシール温度を内挿できように数点。

なお、ヒートシールバーの温度は表面温度計により校正する。

〔9〕樹脂の融点(T_m °C)及び結晶化温度(T_c °C)の測定

示差走査型熱量計（パーキング・エルマー社製、DSC-7）を用い、あらかじめ試料10mgを窒素雰囲気下、230℃で3分間溶融させた後、10℃/分で0℃まで降温する。このときに得られた結晶化発熱カーブの最大ピークのピークトップを結晶化温度（ T_c ℃）とした。また、さらに0℃で3分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最大ピークのピークトップを融点（ T_m ℃）とした。

〔10〕フィルムサンプルのダイレクト融解吸熱カーブによる共晶の判定方法

示差走査型熱量計（パーキング・エルマー社製、DSC-7）を用い、キャスト成形した直後のフィルムサンプル10mgを窒素雰囲気下で、0℃、3分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブのピークトップが単数であることをもって共晶の生成有りと判定する。

なお、実際の測定に際し観測されるピークは、フィルムを構成する樹脂成分の融点に由来する分離した2本以上のピークトップ、或いはシングルピークトップのほか、場合によっては樹脂成分以外の成分に由来するショルダーやトレースと見られるピークが観測される。従って、判定は、

○：シングルピークトップ若しくはシングルピークトップにショルダーやトレースが重なっているものは共晶を形成していると判定する

×：2本以上のピークトップ若しくは2本以上のピークトップにショルダーやトレースが重なっているものは共晶を形成していないと判定する

〔実施例VI-1〕

（1）（A-1）成分の製造

内容積 10 リットルのステンレス製オートクレーブにトルエン 4.0 リットル、トリイソブチルアルミニウム 8 ミリモル、テトラキスペンタフルオロフェニルボレートジメチルアニリウム塩 20 マイクロモルを仕込み、40℃に昇温し、水素 10 ミリモルを加え、全圧で 7.0 kg/cm² -G までプロピレンを導入した。ここで、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス (インデニル) ハフニウムジクロライド 5 マイクロモルを加え、重合を開始した。圧力が一定になるように、調圧器によりプロピレンを供給した。2 時間後、内容物を取り出し、減圧下で乾燥することにより、ポリプロピレン 820 g を得た。

ここで得られたポリプロピレンは、メソペンタッド分率 (mmmm) が 91%、極限粘度 [η] が 1.5 デシリットル/g、分子量分布 (M_w / M_n 比) が 1.9 であった。

(2) (B-1) 成分の製造

内容積 1 リットルのステンレス製オートクレーブにトルエン 400 ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム 1 ミリモル、テトラキスペンタフルオロフェニルボレートジメチルアニリウム塩 4 マイクロモルを仕込み、55℃に昇温し、水素 4 ミリモルを加え、全圧で 7.0 kg/cm² -G までプロピレンを導入した。ここで、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス (インデニル) ハフニウムジクロライド 1 マイクロモルを加え、重合を開始した。圧力が一定になるように、調圧器によりプロピレンを供給した。1 時間後、内容物を取り出し、大量のメタノールに投入し、濾過、乾燥することにより、ポリプロピレン 75 g を得た。

ここで得られたポリプロピレンは、メソペンタッド分率 (mmmm) が 90%、極限粘度 [η] が 0.5 デシリットル/g、分子量分布 (M

w / Mn 比) が 2.0 であった。

(3) 配合及び混練

上記 A-1 成分を 91 重量%、B-1 成分を 9 重量%で、そして更に、酸化防止剤として「イルガノックス 1010」(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商品名) 750 重量 ppm、「イルガノックス 168」(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商品名) 750 重量 ppm、中和剤としてステアリン酸カルシウム 500 重量 ppm、スリップ剤としてエルカ酸アミド 1000 重量 ppm、アンチブロッキング剤としてシリカ系アンチブロッキング剤を 1800 重量 ppm を添加して、単軸押出機(塚田樹機製作所製 TLC35-20 型)にて熔融混練して、樹脂組成物を得た。

(4) フィルム成形

T ダイ・キャスト成形法により、塚田樹機製作所製の 20 mm ϕ T ダイ・キャスト成形機を用い、膜厚 25 μ m のフィルムを以下の条件で製膜した。

ダイス出口温度 191°C、チルロール温度 30°C、引取速度 6 m/分で、なお製膜後、40°C で 24 時間のエージングを行なった。

得られたフィルムの引張弾性率、フィルムインパクト、ヒートシール温度をそれぞれ測定評価し、併せてフィルムの成形安定性を評価し、その結果を第 VI-1 表に示した。表中、実施例 1 とは、実施例 VI-1 を表している。実施例 2 以下、比較例についても同様である。フィルムの成形安定性は、大変よく、ネックイン現象等はみられなかった。

[実施例 VI-2]

実施例 VI-1 において、(A-1) 成分を 91 重量%から 90 重量%に変え、併せて (B-1) 成分を下記 (B-2) 成分に代え、かつ 9 重量%から 10 重量%に変えた以外は同様に樹脂を調整し、フィルムを製

膜して評価した。その結果を第VI-1表に示す。

フィルムの成形安定性は、大変よくネックイン現象等は見られなかった。またブツ等の発生も見られなかった。

(B-2) 成分の製造

1) マグネシウム化合物の調整

攪拌機付き反応槽（内容積500リットル）を窒素ガスで十分に置換し、エタノール97.2kg、ヨウ素640g及び金属マグネシウム6.4kgを投入し、攪拌しながら還流条件下で系内から水素ガスの発生が無くなるまで反応させ、固体状反応生成物を得た。この固体状反応生成物を含む反応液を減圧乾燥することにより目的のマグネシウム化合物（固体生成物）を得た。

2) 固体触媒成分の調整

窒素ガスで十分に置換した攪拌機付き反応槽（内容積500リットル）に前記マグネシウム化合物（粉砕していないもの）30kg、精製ヘプタン（n-ヘプタン）150リットル、四塩化ケイ素4.5リットル及びフタル酸ジ-n-ブチル5.4リットルを加えた。系内を90℃に保ち、攪拌しながら四塩化チタン144リットルを投入して110℃で2時間反応させた後、固体成分を分離して、80℃の精製ヘプタンで洗浄した。更に、四塩化チタン288リットルを加え、110℃で2時間反応させた後、80℃の精製ヘプタンで十分に線状し、固体触媒成分を得た。

3) 前処理

内容積500リットルの攪拌機付き反応槽に精製ヘプタン（n-ヘプタン）230リットルを投入し、前記の固体触媒成分を25kg、トリエチルアルミニウムを固体触媒成分中のチタン原子に対して1.0mol/mol、ジシクロペンチルジメトキシシランを1.8mol/mol

1の割合で供給した。その後、プロピレンをプロピレン分圧 $0.3 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ になるまで導入し、 25°C 4時間反応させた。反応終了後、固体触媒成分を精製ヘプタンで数回洗浄し、さらに二酸化炭素を供給し、24時間攪拌した。

4) 本重合

内容積200リットルの攪拌機付き重合装置に、プロピレンを導入し、前記処理済の固体触媒成分を成分中のチタン原子換算で 3 mmol/kg-PP で、トリエチルアルミニウムを 4 mmol/kg-PP 、ジシクロペンチルジメトキシシランを 1 mmol/kg-PP をそれぞれ供給し、重合温度 80°C 、重合圧力(全圧) $28 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ で反応させた。本実施例においては、所定の分子量になるように水素供給量を調整した。得られた重合体(B)のアイソタクチックペンタッド分率は、 97.6 mol\% で、メルトインデックスは 5.9 g/10分 であった。重合中における重合装置内ガス部の組成分析(ガスクロマトグラフィー)の結果、水素濃度は 4.2 mol\% であった。

[実施例VI-3]

実施例VI-1において、(A-1)成分を下記(A-2)成分に代え、かつ91重量%から90重量%に変え、併せて(B-1)成分を上記(B-2)成分に代え、かつ9重量%から10重量%に変えた以外は同様に、樹脂を調整し、フィルムを製膜して評価した。その結果を第VI-1表に示す。

フィルムの成形安定性は、良好で、チルロール面での剥離性もよかった。また、ブツ等の発生も見られなかった。

(A-2) 成分の製造

1) (1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス (3-メチ

ルインデニル) ジルコニウムジクロライドの調整

第一発明、実施例 I - 1 において述べたのと同じ方法により行なった。

2) 重合

内容積 10 リットルのステンレス鋼製オートクレープにヘプタン 5 リットル、トリイソブチルアルミニウム 5 ミリモル、更にメチルアルミノキサン (アルベマール社製) をアルミニウム換算で 19 ミリモルと上記 1) で調整した (1, 2' - エチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス (3 - メチルインデニル) ジルコニウムジクロライド 19 マイクロモルをトルエン中 30 分間予備接触させた触媒成分を投入し、40℃に昇温し、全圧で $8.0 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ までプロピレンガスを導入した。重合中、圧力が一定になるように調圧器によりプロピレンガスを供給し、1 時間後、内容物を取り出し、減圧下、乾燥することにより、ポリプロピレンを得た。

[比較例 VI - 1]

(A - 1) 成分のみで、(B - 1) 成分を配合しない以外は実施例 VI - 1 と同様に、樹脂を調整し、フィルムを製膜して評価した。その結果を第 VI - 1 表に示す。なお、フィルムの成形時には、ネック・イン現象がみられた。

[比較例 VI - 2]

(A - 2) 成分のみで、(B - 1) 成分を配合しない以外は実施例 VI - 1 と同様に、樹脂を調整し、フィルムを製膜して評価した。その結果を第 VI - 1 表に示す。フィルムのチルロール面での剥離性が極めて悪く、フィルム成形が不可能であった。

[比較例 VI - 3]

実施例 VI - 1 において、(A - 1) 成分及び (B - 1) 成分に代えて非メタロセン触媒 (チタン/マグネシウム系触媒) を用いて得られた、

出光石油化学製のE 2 9 0 0を用いた以外は実施例VI-1と同様に、樹脂を調整し、フィルムを製膜して評価した。その結果を第VI-1表に示す。

フィルム成形は良好であったが、チルロールの汚れが目立った。

〔比較例VI-4〕

実施例VI-1において、(A-1)成分を上記(A-2)成分に代え、かつ91重量%から50重量%に変え、併せて(B-1)成分を上記(B-2)成分に代え、かつ9重量%から50重量%に変えた以外は同様に、樹脂を調整し、フィルムを製膜して評価した。その結果を第VI-1表に示す。

フィルム成形は、良好で特に不良現象は見られなかったが、ブツが若干発生した。

〔比較例VI-5〕

実施例VI-1において、(A-1)成分を91重量%から95重量%に変え、併せて(B-1)成分を高密度ポリエチレン(出光石油化学(株)製 IDEMITSUHDPE 640UF)に代え、かつ9重量%から5重量%に変えた以外は同様に、樹脂を調整し、フィルムを製膜して評価した。その結果を第VI-1表に示す。

フィルム成形は、良好で特に不良現象は見られなかったが、大量のブツが発生したため物性の測定は不能であった。

第VI-1表

組成		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	総 計		
(%)	A成分 (A-1) B成分 (B-1) その他(E2900) HDPE(640UF)	91 9	90 10	90 10	100	100	100	45 55	95	100 100	100	100
A成分について												
溶解粘度 (η) 7シタ/秒		1.5	1.5	1.2	1.5	1.2	1.9	1.2	1.5	—	—	—
分子重量分布[M _w /M _n]		1.9	1.9	1.8	1.9	1.8	2.6	1.8	1.9	—	—	—
[η(mm)]%分率(%)		91.0	91.0	63.5	91.0	63.5	72.7	63.5	91.0	—	—	—
融点 (T _m : °C)		146.5	146.5	104.0	146.5	104.0	160.0	104.0	146.5	—	—	—
T _m ≤ [mm] + 6.5		OK	OK	OK	OK	OK	NO	OK	OK	—	—	—
B成分について												
溶解粘度 (η) 7シタ/秒		0.5	1.7	1.7	—	—	—	1.7	3.4	0.5	1.7	3.4
分子重量分布[M _w /M _n]		2.0	4.2	4.2	—	—	—	4.2	22	2.0	4.2	22
樹脂相成分及びフィルム												
融点 (T _m : °C)		146.3	147.0	108.0/16	146.5	104.0	160.0	163.5/11	146/130	145.5	165.4	130
結晶化温度 (T _c : °C)		—	—	—	107.0	63.5	117.0	—	—	109.8	117.0	116
引張弾性率(TB: MPa)		1100	1100	550	1100	—	514	880	—	—	—	—
1-10-10温度(HST: °C)		130	130	102	135	—	151	130	—	—	—	—
TH ≥ 22 × HST-1850		OK	OK	OK	NO	—	NO	NO	—	—	—	—
7/84(7/84) (1177) J/m		29000	28000	NB	29000	—	NB	2700	—	—	—	—
成形性		○	○	○	○	○	○	○	○	—	—	—
共晶の有無判定		○	○	○	○	○	○	○	○	—	—	—

〔第七発明〕

樹脂特性の評価方法、フィルムの製膜方法及びフィルムの品質の評価方法について、説明する。

(ア) 樹脂特性の評価方法

- 1) 共重合体中の 1-オクテン単位の含有量(mol%)及び立体規則性指標 (P (mol%))

共重合体中の 1-オクテン単位の含有量(mol%)は、 ^{13}C -NMRで測定したスペクトルから下記の (1) 式により求めた。

$$\begin{aligned} & \text{1-オクテン単位の含有量} \\ & \quad (I\text{②}/2 + I\text{④}) \\ = & \frac{\quad}{\{I\text{①} + I\text{②} + I\text{③} + I\text{④} + 2 \times I\text{①}\}} \times 100 \quad \dots (1) \end{aligned}$$

また、下記の (2) 式により共重合体の立体規則性指標 (P (mol%))を求めた。

$$P = \frac{I\text{⑥} \times 100}{\{I\text{⑥} + I\text{⑦} + I\text{⑧}\}} \quad \dots (2)$$

ここで、①、②・・・等は、プロピレンと 1-オクテンのランダム共重合体について ^{13}C -NMRにより測定したスペクトルのシグナルである。また、I①、I②・・・等は各シグナルの強度である。プロピレンと 1-オクテンのランダム共重合体について ^{13}C -NMRにより測定したスペクトルのシグナルは、表VII-1に示した。

なお、PPP連鎖Sαβ炭素のシグナルは、PPP連鎖Tαβ炭素の

シグナルと重なって分離が困難なため P-P-P 連鎖 $\text{S-}\alpha\text{-}\beta$ 炭素のシグナル強度で代用した。

^{13}C -NMR スペクトルは日本電子社製の JNM-EX400 型 NMR 装置を用い以下の条件で測定した。

試料濃度: 220mg/NMR 溶媒 3ml

NMR 溶媒 1, 2, 4-トリクロロベンゼン/ベンゼン- d_6 (90/10 vol%)

測定音頭 130°C

パルス幅 45 °C

パルス繰り返し時間 4 秒

積算回数 4000 回

2) 共重合体中の 1-ドデセン単位の含有量 (mol%) 及び立体規則性指標 (P (mol%))

共重合体中の 1-ドデセン単位の含有量 (mol%) は ^{13}C -NMR で測定したスペクトルから下記の (3) 式により求めた。

1-ドデセン単位の含有量

$$= \frac{(I②/2 + I④) \times 100}{\{I① + I② + 3 \times I③ + I④\}} \quad \dots (3)$$

また、下記の (4) 式より共重合体の立体規則性指標 (P (mol%)) を求めた。

$$P = \frac{I \textcircled{5} \times 100}{\{I \textcircled{5} + I \textcircled{6} + I \textcircled{7}\}} \quad \dots (4)$$

ここで、①、②・・・等は、プロピレンと1-ドデセンのランダム共重合体について ^{13}C -NMRにより測定したスペクトルのシグナルである。また、 $I \textcircled{1}$ 、 $I \textcircled{2}$ ・・・等は各シグナルの強度である。プロピレンと1-ドデセンのランダム共重合体について ^{13}C -NMRにより測定したスペクトルのシグナルは、表VII-2に示した。

なお、PPP連鎖 $S \alpha \beta$ 炭素のシグナルは、PPP連鎖 $T \alpha \beta$ 炭素のシグナルとまたPPP連鎖 $S \alpha \beta$ 炭素のシグナルは1-ドデセン単位の側鎖メチレン炭素のシグナルと重なって分離が困難なためPPP連鎖 $S \alpha \alpha$ 炭素のシグナル強度で代用した。

3) 共重合体中の1-ドデセン単位の含有量(mol%)及び立体規則性指標(P(mol%))

共重合体中の1-ドデセン単位の含有量(mol%)及び立体規則性指標(P(mol%))は、表VII-2の代わりにプロピレンと1-ドデセンのランダム共重合体について ^{13}C -NMRで測定したスペクトルのシグナルを示した表VII-3を用いたこと以外は2)と同じにして求めた。

なお、PPP連鎖 $S \alpha \beta$ 炭素のシグナルは、PPP連鎖 $T \alpha \beta$ 炭素のシグナルまたPPP連鎖 $S \alpha \beta$ 炭素のシグナルは1-ドデセン単位の側鎖メチレン炭素のシグナルと重なって分離が困難なためPPP連鎖 $S \alpha \alpha$ 炭素のシグナル強度で代用した。

4) 共重合体中のエチレン単位の含有量(mol%)及び立体規則性指標(P(mol%))

共重合体中のエチレン単位の含有量(mol%)は、 ^{13}C -NMRで測定したスペクトルから下記の(5)式により求めた。

$$\text{エチレン単位の含有量} = \frac{E}{S} \times 100 \quad \dots (5)$$

ここで、S及びEはそれぞれ、

$$S = I_{EPE} + I_{PPE} + I_{EEE} + I_{PPP} + I_{PEE} + I_{PEP}$$

$$E = I_{EEE} + 2/3(I_{PEE} + I_{EPE}) + 1/3(I_{PPE} + I_{PEP})$$

であり、また

$$I_{EPE} = I(12)$$

$$I_{PPE} = I(15) + I(11) + (I(14) - I(11))/2 + I(10)$$

$$I_{EEE} = I(18)/2 + I(17)/4$$

$$I_{PPP} = I(19) + (I(6) + I(7))/2 + I(3) + I(13) + I(11) + (I(14) - I(11))/2$$

$$I_{PEE} = I(20)$$

$$I_{PEP} = (I(8) + I(9) - 2 \times I(11))/4 + I(21)$$

である。

また、下記の(6)式より共重合体の立体規則性指標(P(mol%))を求めた。

$$P = \frac{I_m}{I} \times 100 \quad \dots (6)$$

ここで、 I_m 及び I はそれぞれ、

$$I_m = I(22)$$

$$I = I(22) + I(23) + I(24) - \{ (I(8) + I(9))/2 + I(10) + 3/2 \times I(11) + I(12) + I(13) + I(15) \}$$

である。

ここで、(1)、(2)・・・等は、プロピレンとエチレンのランダム共重合体について ^{13}C -NMRにより測定したスペクトルのシグナルである。また、 $I(1)$ 、 $I(2)$ ・・・等は各シグナルの強度である。プロピレンとエチレンのランダム共重合体について ^{13}C -NMRにより測定したスペクトルのシグナルは、表VII-4に示した。

5) 共重合体中の1-ブテン単位の含有量(mol%)及び立体規則性指標(P (mol%))

共重合体中の1-ブテン単位の含有量(mol%)は、 ^{13}C -NMRで測定したスペクトルから下記の(7)式により求めた。

1-ブテン単位の含有量

$$= \frac{(I②/2 + I④)}{\{I① + I② + I③ + I④ + 2 \times I⑨\}} \times 100 \quad \dots (7)$$

また、下記の（８）式より共重合体の立体規則性指標（ P （mol%））を求めた。

$$P = \frac{I_{(12)} \times 100}{\{I_{(12)} + I_{(13)} + I_{(14)}\}} \quad \dots (8)$$

ここで、①、②・・・等は、プロピレンと１－ブテンの共重合体について ^{13}C -NMRにより測定したスペクトルのシグナルである。また、 $I_{(1)}$ 、 $I_{(2)}$ ・・・等は各シグナルの強度である。プロピレンと１－ブテンの共重合体について ^{13}C -NMRにより測定したスペクトルのシグナルは、表VII-5に示した。

なお、PPP連鎖 $S_{\alpha\beta}$ 炭素のシグナルはPPP連鎖 $S_{\alpha\beta}$ 炭素のシグナル強度で代用した。

6) 昇温分別クロマトグラフ（TREF）の主溶出ピーク温度（ T_p ）、主溶出ピーク温度の半値幅（ T_h ）、 0°C における溶出量（ W_0 ）及び $(T_p - 5)^\circ\text{C} \sim (T_p + 5)^\circ\text{C}$ の温度範囲において溶出する量（ W_P ）

下記の装置、操作法及び測定条件により測定して得た昇温分別クロマトグラフ（TREF）から求めた。

T_p ：溶出曲線における主溶出ピークのピークトップ温度

W_0 ：カラム温度が 0°C において充填剤に吸着されないで溶出する成分の全体に対する重量分率（%）

W_P ： $(T_p - 5)^\circ\text{C} \sim (T_p + 5)^\circ\text{C}$ の温度範囲において溶出する成分の全体に対する重量分率（%）

$W(T_p+10)$ ： $(T_p + 10)^\circ\text{C}$ 以上の温度範囲において溶出する成分の全体に対する重量分率（%）

7) 操作方法

試料溶液を温度 135℃に調節した TREF カラムに導入し、ついで速度 5℃/h r にて徐々に 0℃まで降温し、試料を充填剤に吸着させる。その後カラムを速度 40℃/h r にて 135℃まで昇温し、溶出曲線を得た。

i) 装置

TREF カラム : G L サイエンス社製 シリカゲルカラム (4.6 ϕ × 150mm)

フローセル : G L サイエンス社製 光路長 1 mm KBr セル

送液ポンプ : センシュウ科学社製 SSC-3100ポンプ

バルブオープン : G L サイエンス社製 MODEL554オープン

TREF オープン : G L サイエンス社製

二系列温調器 : 理学工業社製 REX-C100温調器

検出器 : 液体クロマトグラフィー用赤外検出器

FOXBORO社製 MIRAN 1A C V F

10方バルブ : バルコ社製 電動バルブ

ループ : バルコ社製 500 μ リットルループ

ii) 測定条件

溶媒 : α -ジクロロベンゼン

試料濃度 : 7.5 g/リットル

注入量 : 500 μ リットル

ポンプ流量 : 2.0 ミリリットル/min

検出波数 : 3.41 μ m

カラム充填剤 : クロモソルブ P (30~60メッシュ)

カラム温度分布 : $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 以内

7) デカリン中において 135℃で測定した極限粘度 ($[\eta]$) デシリット

ル/g)

第一発明において述べたのと同じ方法により行なった。

- 8) 示差走査型熱量計で測定した結晶化温度 (T_c (°C))及び融点 (T_m (°C))

第一発明において述べたのと同じ方法により行なった。

- 9) フィルムサンプルの結晶化発熱曲線による共晶の判別方法

示差走査型熱量計 (パーキンエルマー社製 DSC 7) を用い、キャスト成形した直後のフィルムサンプルを上記 8) の方法で得られる結晶化発熱曲線の最大ピークのピークトップがシングルピークであり、且つ当該フィルムの結晶化温度が、(A') 成分の結晶化温度より高く、(B') 成分の結晶化温度より低いことをもって共晶の形成を判別する。

- 10) 分子量分布 M_w/M_n 比の測定方法

第一発明において述べたのと同じ方法により行なった。

(イ) フィルムの製膜方法

以下の実施例及び比較例で得たプロピレン系樹脂のペレットから、塚田樹機製作所製 20 mmφ 成形機を用い、膜厚 30 μ m のフィルムを以下の成形条件で製膜した。

T ダイ出口樹脂温度 : 192 °C

引取速度 : 6.0 m/min

チルロール温度 : 30°C

チルロール面 : 鏡面

(ウ) フィルムの品質の評価方法

フィルムの品質は製膜後、40° C × 24時間のエージング処理を行ってから、温度 23 ± 2 °C、湿度 $50 \pm 10\%$ で、16 時間以上状態調節した後、同じ温度、湿度条件下にて、測定を行った。

1) ヒートシール特性

J I S K-1707に準拠して測定した。融着条件を以下に記す。
なお、ヒートシールバーの温度は表面温度計により較正されている。シール後、室温で一昼夜放置し、その後室温で剥離速度を 200 mm/min にしてT型剥離法で剥離強度を測定した。ヒートシール温度は剥離強度が300 g/15mmになる温度をシール温度-剥離強度曲線から計算して求めた。

シール時間 : 1 sec

シール面積 : 15mm×15 mm

シール圧力 : 2.0 kg/cm²

シール温度 : ヒートシール温度を内挿できるように数点。

2) アンチブロッキング性

長方形(30cm x 15cm) のフィルムを接着面積が10cm x 10cm の治具にそれぞれ固定し以下の条件で密着させた後の引剥強度により評価した。

密着条件1 温度 : 60℃、時間:3時間、荷重:36 g/cm²、面積:10cm x 10cm

密着条件2 温度 : 50℃、時間:1週間、荷重:15 g/cm²、面積:10cm x 10cm 剥離試験の条件は次のとおりである。

テストスピード : 20 mm/min

ロードセル : 2 kg

3) スリップ性

フィルムを張ったスレットを、フィルムを張ったガラス板の上に静置した後、ガラス板を傾けていきスレットが滑り出したときの傾き角 θ の \tan で評価する。東洋精機製作所製の摩擦角測定機を用い、以下の条件にて測定した。

測定面 : 金属ロール面/金属ロール面

傾斜速度 : $2.7^{\circ} / \text{sec}$

スレッド重量 : 1 kg

スレッド断面積 : 65 cm^2

面間圧力 : 15 g/cm^2

4) 透明性 (ヘイズ)

J I S K 7 1 0 5 に従い測定した。

5) 引張弾性率

J I S K 7 1 2 7 に準拠した引張試験により以下の条件にて測定した。

クロスヘッド速度 : 500 mm/分

ロードセル : 10 Kg

測定方向 : マシン方向 (MD)

6) 引張弾性率 (TM (MPa)) とヒートシール温度 (HST (°C)) の関係が式 (II) $TM \geq 22 \times HST - 1850 \dots (II)$

を満足しているときは○とし、満足していないときは×とした。

〔実施例VII-1〕

< 共重合体 (A' - 1) の製造 >

① (1, 2' - エチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス (3 - メチルインデニル) ジルコニウムジクロライドの調製

第一発明、実施例 I - 1 において述べたのと同じ方法により行なった。

② 重合 (プロピレン - 1 - ブテン共重合体)

内容積 10 リットルのステンレス製オートクレーブにヘプタン 5 リットル、トリイソブチルアルミニウム 5 ミリモル、1 - ブテン 50 g、さらにメチルアルミノキサン (アルベマール社製) をアルミニウム換算で

1.9ミリモル、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン)-ビス
(3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロライド1.9マイクロモル
をトルエン中30分間予備接触させた触媒成分を投入し、40℃に昇温
し、全圧で8.0 kg/cm² Gまでプロピレンガスを導入した。重
合中圧力が一定になるように調圧器によりプロピレンを供給し、1時間
後、内容物を取り出し、減圧下、乾燥することにより、プロピレン系共
重合体を得た。

上記のようにして得た共重合体パウダーに以下の添加剤を処方し、混
練機にて押出造粒した。

1) 酸化防止剤

チバガイギー社製のイルガノックス1010:1000 ppm

及びチバガイギー社製のイルガフォス168:1000 ppm

2) 中和剤・・・・・・・・ステアリン酸カルシウム:1000 ppm

3) アンチブロッキング剤・・・・・・・・シリカ系:1800 ppm

4) スリッパ剤・・・・・・・・エルカ酸アミド: 500 ppm

こうして得た共重合体ペレットの樹脂特性を上記の(ア)の方法で評
価した。

<プロピレン系重合体(B')の製造>

1) マグネシウム化合物の調製

攪拌機付き反応槽(内容積500リットル)を窒素ガスで十分に置換し、
エタノール97.2Kg、ヨウ素640g、及び金属マグネシウム6.
4Kgを投入し、攪拌しながら還流条件下で系内から水素ガスの発生無
くなるまで反応させ、固体状反応生成物を得た。この固体状反応生成物
を含む反応液を減圧乾燥することにより目的のマグネシウム化合物(固
体生成物)を得た。

2) 固体触媒成分の調製

窒素ガスで十分に置換した攪拌機付き反応槽（内容積500リットル）に、前記マグネシウム化合物（粉碎していないもの）30Kg、精製ヘプタン（n-ヘプタン）150リットル、四塩化ケイ素4.5リットル、及びフタル酸ジ-n-ブチル5.4リットルを加えた。系内を90℃に保ち、攪拌しながら四塩化チタン144リットルを投入して110℃で2時間反応させた後、固体成分を分離して、80℃の精製ヘプタンで洗浄した。さらに、四塩化チタン288リットルを加え、110℃で2時間反応させた後、80℃の精製ヘプタンで十分に洗浄し、固体触媒成分を得た。

3) 前処理

内容積500リットルの攪拌機付き反応槽に精製ヘプタン（n-ヘプタン）230リットルを投入し、前記の固体触媒成分を25Kg、トリエチルアルミニウムを固体触媒成分中のチタン原子に対して1.0mol/mol、ジシクロペンチルジメトキシシランを1.8mol/molの割合で供給した。その後、プロピレンをプロピレン分圧0.3Kg/cm²Gになるまで導入し、25℃4時間反応させた。反応終了後、固体触媒成分を精製ヘプタンで数回洗浄し、さらに二酸化炭素を供給し、24時間攪拌した。

4) 本重合

内容積200リットルの攪拌機付き重合装置に、プロピレンを導入し、前記処理済の固体触媒成分を成分中のチタン原子換算で3mmol/kg-PPで、トリエチルアルミニウムを4mmol/kg-PP、ジシクロペンチルジメトキシシランを1mmol/kg-PPを、それぞれ供給し、重合温度80℃、重合圧力（全圧）28Kg/cm²Gで反応させた。本実施例においては、所定の分子量になるように水素供給量を調

節した。得られた重合体（B）のアイソタクチックペンタッド分率は、 $97.6 \text{ mol}\%$ で、メルトインデックスは $5.9 \text{ g}/10 \text{ min}$ であった。重合中における重合装置内ガス部の組成分析（ガスクロマトグラフィー）の結果、水素濃度は $4.2 \text{ mol}\%$ であった。

上記のようにして得たプロピレン系重合体パウダーに以下の添加剤を処方し、混練機にて押出造粒した。

1) 酸化防止剤

チバガイギー社製のイルガノックス 1010 : 1000 ppm

及びチバガイギー社製のイルガフォス 168 : 1000 ppm

2) 中和剤 ステアリン酸カルシウム : 1000 ppm

3) アンチブロッキング剤 シリカ系 : 1000 ppm

4) スリッパ剤 エルカ酸アミド : 1000 ppm

こうして得たプロピレン系重合体ペレットの樹脂特性を上記の（ア）の方法で評価した。

以上のようにして得た共重合体（A' - 1）を90重量%とプロピレン系重合体（B'）を10重量%とをドライブレンダーにて充分混合した。このようにして得たプロピレン系樹脂について、上記の（イ）の方法で製膜し、そのフィルム品質は（ウ）の方法で評価した。その結果は表VII-6に示した。表中、実施例1とは、実施例VII-1を表しており、実施例2以下、比較例についても同様である。

〔比較例VII-1〕

実施例VII-1において、（A' - 1）成分のみを使用し、（B'）成分を使用しなかった以外は、同様にフィルムを成形し、評価した。その結果は表VII-6に示した。

〔実施例VII-2〕

<共重合体（A' - 2）の製造>

①触媒の調製

〔１〕エチル（２－インデニル）アセテートの製造

窒素気流下、水素化ナトリウム 3.3 g をテトラヒドロフラン 300 ミリリットルに懸濁させ、10℃に冷却した。この懸濁液に、エチルジエチルホスホアセテート 28.3 g のテトラヒドロフラン 200 ミリリットル溶液を１時間で滴下した。ついで、室温で 30 分間攪拌して氷冷した後、これに 2－インダノン 16.33 g のテトラヒドロフラン 75 ミリリットル溶液を１時間で滴下した。その後、室温で 30 分間攪拌してから、水を加えて加水分解し、次いでジエチルエーテル 500 ミリリットルで抽出して有機層を分離した後、減圧下に溶媒を留去した。さらに、残渣を減圧蒸留して、薄黄色オイルを得た。

得られたオイルは、 ^1H -NMR の測定結果より、エチル（２－インデニル）アセテートであることを確認した。収量は 11.06 g であった。

〔２〕２－（２－インデニル）－エタノールの製造

窒素気流下、水素化リチウムアルミニウム 2.2 g をジエチルエーテル 100 ミリリットルに懸濁させた。この懸濁液に、上記〔１〕で得られたエチル（２－インデニル）アセテート 11 g のジエチルエーテル 50 ミリリットル溶液を１時間で滴下した。ついで室温で 30 分間攪拌したのち、氷冷し、水 50 ミリリットルを徐々に加え、さらに希塩酸を加え、不溶物を溶解した。さらに有機層を分離し、減圧下に溶媒を留去して、白色固体を得た。

得られた化合物は、 ^1H -NMR の測定結果より ２－（２－インデニル）－エタノールであることを確認した。収量は 7.89 g であった。

〔３〕１－ブロモ－２－（２－インデニル）エタンの製造

窒素気流下、上記〔2〕で得られた2-(2-インデニル)-エタノール4.61gをジクロロメタン65ミリリットルに溶解した。この溶液に、トリフェニルホスフィン7.66gを加えた後、N-ブromoコハク酸イミド5.19gを徐々に加えた。ついで室温で30分間攪拌して水を加え、有機層を分離して無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。さらに減圧下に溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラム（展開溶媒ヘキサン）で精製し、無色オイルを得た。

この無色オイルは、 $^1\text{H-NMR}$ の測定結果より、1-ブromo-2-(2-インデニル)エタンであることを確認した。収量は5.07gであった。

〔4〕(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(インデン)の製造

窒素気流下、テトラヒドロフラン50ミリリットルに、ジイソプロピルアミン6.87ミリリットルを加え、 -78°C に冷却した。この溶液に、n-ブチルリチウム1.64モル/リットル濃度のヘキサン溶液31.96ミリリットルを10分間で滴下した。その後、反応混合物を 0°C まで自然昇温させることにより、リチウムジイソプロピルアミド(LDA)溶液を調製した。

次に、窒素気流下、テトラヒドロフラン500ミリリットルに上記〔3〕で得られた1-ブromo-2-(2-インデニル)エタン11.69gを加え、攪拌溶解させて -78°C に冷却した。ついで、この溶液に、先に調製したLDA溶液を -78°C に冷却して、30分間で滴下し、室温まで自然昇温させて、12時間攪拌した。

さらに、この反応混合物に水500ミリリットルを加えて有機層を洗浄したのち、無水硫酸マグネシウムを加えて有機層を乾燥した。ついで、減圧下に溶媒を留去して固体を得た後、これを0.2 Torr、 150°C

で昇華精製して白色固体を得た。

得られた化合物は、フィールドディソープションーマススペクトル (FD-MS) 法および $^1\text{H-NMR}$ による分析結果より、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス (インデン) であることを確認した。

〔5〕 (1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス (インデン) のジリチウム塩の製造

窒素気流下、上記〔4〕で得られた (1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス (インデン) 0.6 g にジエチルエーテル 100 ミリリットルを加えて攪拌し、 -78°C まで冷却した。これに、*n*-ブチルリチウム 1.64 モル/リットル濃度のヘキサン溶液 2.6 ミリリットルを 30 分間で滴下した。反応混合物を室温まで自然昇温させて 12 時間攪拌し、減圧下に溶媒を留去して残渣をヘキサン 50 ミリリットルで 2 回洗浄した後、減圧下で乾燥することにより、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス (インデン) のジリチウム塩を淡黄色の粉末として得た。

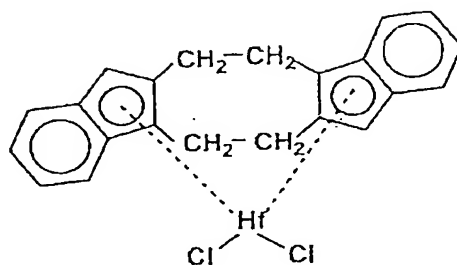
〔6〕 (1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス (インデン) ハフニウムジクロリドの製造

窒素気流下、四塩化ハフニウム 0.58 g をトルエン 100 ミリリットルに懸濁させて、 -78°C に冷却した。ついで、この懸濁液に、上記〔5〕で得られた (1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス (インデン) のジリチウム塩 0.54 g をトルエン 50 ミリリットルに懸濁させ、 -78°C に冷却して、30 分間かけて滴下した。

この反応混合物を室温まで自然に昇温させて 12 時間攪拌した後、トルエン上澄液をろ別し、残渣をジクロロメタン 50 ミリリットルで 2 回抽出して、減圧下に溶媒を留去した。さらに残渣をジクロロメタン/ヘ

この化合物の $^1\text{H-NMR}$ の測定結果は、次のとおりであった。

この化合物の構造を次に示す。



②重合（プロピレン－エチレン共重合体）

内容積 10 リットルのステンレス製オートクレーブにトルエン 6 リットル、トリイソブチルアルミニウム 6 ミリモル、テトラキスペンタフルオロフェニルボレートジメチルアニリニウム塩 20 マイクロモル、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (インデニル) ハフニウムジクロリド 5 マイクロモルを投入し、50℃に昇温し、エチレン／プロピレン＝10／100の混合ガスを全圧で7.0 kg/cm² Gまで導入した。重合中圧力が一定になるように調圧器によりプロピレンを供給し、3時間後、内容物を取り出し、減圧下、乾燥することにより、プロピレン系共重合体を得た。

上記のようにして得た共重合体パウダーに以下の添加剤を処方し、混練機にて押出造粒した。

1) 酸化防止剤

チバガイギー社製のイルガノックス 1010 : 1000 ppm

及びチバガイギー社製のイルガフォス 168 : 1000 ppm

2) 中和剤・・・・・・・・ステアリン酸カルシウム : 1000 ppm

3) アンチブロッキング剤・・・・・・・・シリカ系 : 1800 ppm

4) スリッパ剤・・・・・・・・エルカ酸アミド : 500 ppm

こうして得た共重合体ペレットの樹脂特性を上記の (ア) の方法で評価した。

以上のようにして得た共重合体 (A' - 2) を 80 重量%と実施例 VII - 1 で製造したプロピレン系重合体 (B' - 1) を 20 重量%とをドライブレンダーにて充分混合した。

このようにして得たプロピレン系樹脂について、チルロール温度を 60℃とした以外は上記の (イ) と同様の方法で製膜し、そのフィルム品

質は(ウ)の方法で評価した。その結果は表VII-6に示した。

〔比較例VII-2〕

実施例VII-2において、(A'-2)成分のみを使用し、(B')成分を使用しなかった以外は、同様にフィルムを成形し、評価した。その結果は表VII-6に示した。

〔実施例VII-3〕

＜共重合体(A)の製造＞

内容積 10 リットルのステンレス製オートクレーブにトルエン 5.0 リットル、トリイソブチルアルミニウム 6mmol、1-オクテン 500 ミリリットルを投入し、テトラキスペンタフルオロフェニルボレートジメチルアニリニウム塩 40 μ mol、及びラセミージメチルシリルビス-2-エチル-4,5-ベンゾインデニルジルコニウムジクロライド 20 μ mol を仕込み、50℃に昇温し、全圧で8.0Kg/cm²-Gまでプロピレンガスを導入し、重合を始めた。重合中に圧力が一定になるように調圧器によりプロピレンを供給した。3 時間後、内容物を取り出し、減圧下、乾燥することにより共重合体を得た。

上記のようにして得た共重合体パウダーに以下の添加剤を処方し、混練機にて押出造粒した。

1) 酸化防止剤

チバガイギー社製のイルガノックス 1010 : 1000 ppm

及びチバガイギー社製のイルガフォス 168 : 1000 ppm

2) 中和剤・・・・・・・・ステアリン酸カルシウム : 1000 ppm

3) アンチブロッキング剤・・・・・・・・シリカ系 : 1800 ppm

4) スリッパ剤・・・・・・・・エルカ酸アミド : 500 ppm

こうして得た共重合体ペレットの樹脂特性を上記の(ア)の方法で評価した。

＜プロピレン系重合体（B）の製造＞

実施例VII-1に示したプロピレン系重合体（B'）と同様である。

以上のようにして得た共重合体（A）を80重量部とプロピレン系重合体（B）を20重量部とをドライブレンダーにて充分混合した。

このようにして得たプロピレン系樹脂について、上記の（イ）の方法で製膜し、そのフィルム品質は（ウ）の方法で評価した。

その結果は表VII-6に示した。

〔実施例VII-4〕

プロピレン系重合体（B）に関し、本重合において所定のエチレン含量、及び分子量となるようにエチレン、及び水素供給量を調節した以外は実施例VII-1に記載したプロピレン系重合体（B'）についての方法と同様にしてプロピレン系重合体（B）を製造した。得られた重合体（B）のエチレン含有量は3.0mol%で、アイソタクチックペンタッド分率は、99.2mol%で、メルトインデックスは8.5g/10minであった。本実施例では、重合中における重合装置内ガス部の組成分析（ガスクロマトグラフィー）によれば、エチレン濃度は1.2mol%、水素濃度は4.3mol%であった。さらに、実施例VII-3で得られた共重合体（A）を90重量部と上記プロピレン系重合体（B）を10重量部に配合比を変更した以外は全て実施例VII-3と同じにして行った。結果を表VII-6に示した。

〔実施例VII-5〕

フィルム成形時のチルロール温度を60℃にて行った以外は全て実施例VII-4と同じにして行った。結果を表VII-6に示した。

〔実施例VII-6〕

共重合体（A）に関し、1-オクテンの仕込み量を500ミリットルから300ミリットルに変更し、重合温度を50℃から40℃に変更し、さらにトルエンの

代わりにn-ヘプタンを使用した以外は実施例VII-3と同じにして共重合体(A)を製造し、その他は全て、実施例VII-3と同様に行った。結果を表VII-6に示した。

〔実施例VII-7〕

共重合体(A)に関し、1-オクテンの代わりに1-ドデセンを500ミリリットルを仕込み、重合温度を50℃から40℃に変更し、さらにトルエンの代わりにn-ヘプタンを使用した以外は実施例VII-3と同じにして共重合体(A)を製造し、その他は全て、実施例VII-3と同様に行った。結果を表VII-6に示した。

〔実施例VII-8〕

共重合体(A)に関し、1-オクテンの代わりに1-デセンを500ミリリットルを仕込み、重合温度を50℃から40℃に変更し、さらにトルエンの代わりにn-ヘプタンを使用した以外は実施例VII-3と同じにして共重合体(A)を製造し、その他は全て、実施例VII-3と同様に行った。結果を表VII-6に示した。

〔比較例VII-3〕

実施例VII-3で製造した共重合体(A)を45重量部と実施例VII-3で製造したプロピレン系重合体(B)を55重量部に配合比を変更した以外は全て実施例VII-3と同じにして行った。結果を表VII-6に示した。

〔比較例VII-4〕

プロピレン系重合体(B)を配合せず、実施例VII-3で製造した共重合体(A)単独で用い、フィルム成形時のチルロール温度を60℃にて行った。その結果、チルロールリリースが悪くなり、綺麗なフィルムが得られなかった。

〔比較例VII-5〕

フィルム成形時のチルロール温度を実施例VII-3と同じ30℃にした

以外は全て比較例VII-4と同様に行った。

〔実施例VII-9〕

共重合体(A)に関し、1-オクテンの代わりに1-ブテンを500 ミリ
ットルを仕込み、さらにトルエンの代わりにn-ヘプタンを使用した以外は
実施例VII-3と同じにして共重合体(A)を製造し、その他は全て、実
施例VII-3と同様に行った。結果を表VII-6に示した。

〔実施例VII-10〕

実施例VII-2において製造した共重合体(A'-2)を共重合体(A)
とし、実施例VII-2で用いたプロピレン系重合体(B'-1)をプロピ
レン系重合体(B)として同じ配合割合で得たプロピレン系樹脂につい
て、チルロール温度を30℃とした以外は実施例VII-2と同様に行った。
結果を表VII-6に示した。

〔参考例〕

市販されている直鎖状低密度ポリエチレン(出光モアテックV039
8CN)に実施例VII-3と全く同じ添加剤処方を行い、実施例VII-3と
同じに評価した。結果を表VII-6に示した。

表 VII - 1

1-オクテン/PP共重合体の¹³C-NMRスペクトル各シグナルの帰属

番号	化学シフト	帰属
①	46.0~47.6	PP Sαα
②	43.8~44.4	PO Sαα
③	42.3	PPP Sαα
④	41.5	OO Sαα
⑤	38.6	PP Tαr
⑥	36.2	C5
⑦	36.0	PPP Sαβ、及びPPP Tαβ
⑧	34.0	O単位 Tββ
⑨	32.2	C3
⑩	31.6	PPP Tβr
⑪	30.6	PPP Sαβ
⑫	30.2	C4
⑬	28.2~29.8	P単位 Tββ
⑭	27.1	C5
⑮	22.9	C2
⑯	21.2~22.1	Pββ
⑰	20.6~21.2	Pββ
⑱	19.8~20.6	Pββ
⑲	17.6	Pαβ
⑳	17.2	Pαr
㉑	14.1	Oββ

プロピレン単位の2-1挿入 (図はPPP連続)

```

      ○           ⑮       ⑱
      |             |       |
  ⑩ — ⑦ — ⑪ — ⑤ — ⑦ — ③
  
```

1-オクテン単位の開鎖メチレン炭素

```

  ○ — ⑮ — ⑨ — ⑫ — ⑰ — ⑤ — ●
      C2  C3  C4  C5  C6
  
```

* ○メチル炭素、●メチン炭素

注) Pはプロピレン単位、Pは反転プロピレン単位、Oは1-オクテン単位を示す

注) 化学シフトの単位はPPM

表 VII - 2

1-ドデセン/PP共重合体の α 及びPの計算に使用したシグナルの化学シフトと帰属

番号	化学シフト	帰属	番号	化学シフト	帰属
①	46.0~47.6	PP S $\alpha\alpha$	⑤	21.2~22.7	P $\beta\beta$
②	43.8~44.4	PD S $\alpha\alpha$	⑥	20.6~21.2	P $\beta\beta$
③	42.3	PP \underline{P} S $\alpha\alpha$	⑦	19.8~20.6	P $\beta\beta$
④	41.5	DD S $\alpha\alpha$			

注) Dは1-ドデセン単位を示す

注) 化学シフトの単位はPPM

表 VII - 3

1-デセン/PPP共重合体の α 及びPの計算に使用したシグナルの化学シフトと帰属

番号	化学シフト	帰属	番号	化学シフト	帰属
①	46.0~47.6	PP S $\alpha\alpha$	⑤	21.2~22.7	P $\beta\beta$
②	43.8~44.4	PD S $\alpha\alpha$	⑥	20.6~21.2	P $\beta\beta$
③	42.3	PPP S $\alpha\alpha$	⑦	19.8~20.6	P $\beta\beta$
④	41.5	DD S $\alpha\alpha$			

注) Dは1-デセン単位を示す

注) 化学シフトの単位はPPM

表Ⅶ-4

エチレン/PP共重合体の¹³C-NMRスペクトル各シグナルの帰属

番号	化学シフト	帰属	番号	化学シフト	帰属
①	45.1~47.3	PPP Sαα	⑬	31.4	EPP Tβγ
②	42.3	PPP Sαα	⑭	31.0	PPE Tβδ
③	38.6	PPP Tαγ	⑮	30.7	PPP Sαβ
④	38.0	Sαγ	⑯	30.5	PEEE Sγδ
⑤	37.5	Sαδ	⑰	30.0	EEE Sδδ
⑥	36.0	PPP Sαβ	⑱	29.0	PPP Tββ
⑦	36.0	PPP Tαβ	⑲	27.3	PPE Sβδ
⑧	34.9	EPP、PEP Sαβ	⑳	24.6	PEP Sαβ
⑨	34.6	EPP、PEP Sαβ	㉑	21.3~22.7	Pββ
⑩	34.1	EPP Tγγ	㉒	20.6~21.3	Pββ
⑪	33.7	EEPP Tγδ	㉓	19.8~20.6	Pββ
⑫	33.3	EPE Tδδ	㉔	17.6	Pαβ
⑬	31.6	PPP Tβγ	㉕	17.2	Pαγ

注) Eはエチレン単位を示す

注) 化学シフトの単位はPPM

表Ⅶ-5

1-ブテン/PP共重合体の¹³C-NMRスペクトル各シグナルの帰属

番号	化学シフト	帰属
①	45.7~47.4	PP S $\alpha\alpha$
②	43.0~44.9	PB S $\alpha\alpha$
③	42.3	PPP S $\alpha\alpha$
④	40.3	BB S $\alpha\alpha$
⑤	38.6	PPP T $\alpha\gamma$
⑥	36.0	PPP S $\alpha\beta$ 、及びPPP T $\alpha\beta$
⑦	35.5	B単位 T $\beta\beta$
⑧	31.6	PPP T $\beta\gamma$
⑨	30.6	PPP S $\alpha\beta$
⑩	28.6~29.8	P単位 T $\beta\beta$
⑪	27.8~28.4	B単位 側鎖メチレン炭素
⑫	21.2~22.7	P $\beta\beta$ PPP (mm)、PPB (mm)、BPB (mm)
⑬	20.6~21.2	P $\beta\beta$ PPP (mr)、PPB (mr)、BPB (mr) PPB (rr)、BPB (rr)
⑭	19.8~20.6	P $\beta\beta$ PPP (rr)
⑮	17.6	P $\alpha\beta$
⑯	17.2	P $\alpha\gamma$
⑰	11.1	B単位 側鎖メチル炭素

注) Bは1-ブテン単位を示す

注) 化学シフトの単位はPPM

表 VII-6 (1)

コモノマーの種類	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
	1-ゲン	エレン	1-オゲン	1-オゲン	1-オゲン	1-オゲン	1-ドゲン	1-デゲン
α	0.9	8.7	4.0	4.0	4.0	3.2	3.8	4.4
$[\eta]$	1.2	1.7	1.5	1.5	1.5	1.7	1.9	1.9
T_m	100.1	110.9	108.0	108.0	108.0	114.0	108.7	103.9
T_c	59.1	75.8	67.8	67.8	67.8	74.6	67.0	63.2
P	76.0	97.8	96.4	96.4	96.4	97.5	97.0	97.4
T_p	60.2	71.6	64.7	64.7	64.7	70.6	64.3	61.4
Wo	1.10	0.64	0.69	0.69	0.69	0.59	1.08	1.06
Wp	75.3	68.7	90.8	90.8	90.8	91.7	88.2	89.1
M_w/M_n	2.1	2.0	—	—	—	—	—	—
T_m	165.9	165.9	165.9	150.6	150.6	165.9	165.9	165.9
T_c	117.0	117.0	117.0	106.9	106.9	117.0	117.0	117.0

共重合体 A 又は A' の樹脂特性

B 又は B'

表Ⅶ-6(2)

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
配合比 A/B	90/10	80/20	80/20	90/10	90/10	80/20	80/20	80/20
押出温度 °C	30	60	30	30	60	30	30	30
フィルム品質	ヒートシール温度(HST: °C)							
	アタコキング 条件 1							
	(N/m ²) 条件 2							
	48 23	82 45	45 24	46 26	41 21	38 19	39 20	43 24
スリップ性 tan θ	0.35	0.39	0.26	0.21	0.19	0.38	0.29	0.31
ヘイズ %	1.9	1.8	1.0	1.1	1.6	1.5	1.2	1.0
引張弾性率(TM:MPa)	370	360	540	510	560	670	530	480
TM $\geq 22 \times$ HST-1850	○	○	○	○	○	○	○	○
成形性	ネックイン ナシ	ネックイン ナシ	ネックイン ナシ	ネックイン ナシ	ネックイン ナシ	ネックイン ナシ	ネックイン ナシ	ネックイン ナシ
共晶の有無判定 T _c °C	○ 86.0	○ 104.7	○ 98.3	○ 96.2	○ 96.2	○ 103.8	○ 98.0	○ 94.2

アタコキング性 条件 1 : 密着条件が温度 60°C、3 時間、36 g/cm² 荷重
 アタコキング性 条件 2 : 密着条件が温度 50°C、1 週間、15 g/cm² 荷重

表Ⅳ-6(3)

コモノマーの種類	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	実施例9	実施例10	参考例
	1-ブテン	エチン	1-オクテン	1-オクテン	1-オクテン	i-ブテン	エチン	市販LL
α	0.9	8.0	4.0	4.0	4.0	9.0	8.7	4.1
$[\eta]$	1.2	1.7	1.5	1.5	1.5	2.2	1.7	1.3
T_m	100.1	110.9	108.0	108.0	108.0	121.9	110.9	102.7
T_c	59.1	75.8	67.8	67.8	67.8	84.3	75.8	88.5
P	76	97.8	96.4	96.4	96.4	97.6	97.8	—
T_p	—	—	64.7	64.7	64.7	79.1	71.6	69.3
W_o	2.0	0.64	0.69	0.69	0.69	0.34	0.64	2.64
W_p	—	—	90.8	90.8	90.8	86.8	68.7	57.4
M_w/M_n	2.1	2.0	—	—	—	2.1	2.0	—
T_m	—	—	165.9	—	—	165.9	165.9	—
T_c	—	—	117.0	—	—	117.0	117.0	—

共重合体 A 又 A' の樹脂特性

B 又 B'

表Ⅶ-6(4)

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	実施例 9	実施例 10	参考例
配合比 A/B	100/0	100/0	45/55	100/0	100/0	80/20	80/20	100/0
押出温度 °C			30	60	30	30	30	30
ヒートロール温度 (HST °C)	—	—	135	—	100	118	108	99
アンチブロッキング 条件 1 (N/m ²) 条件 2	—	—	25 5	—	42 20	40 19	87 49	129 53
スリップ性 tan θ	—	—	0.29	—	0.29	0.24	0.41	0.87
ヘイズ %	—	—	3.8	—	1.0	3.6	1.3	1.4
引張弾性率 (TM:MPa)	—	—	900	—	490	600	310	110
TM $\geq 22 \times$ HST-1850	—	—	×	—	○	×	×	×
成形性	成形不能	成形不能	ネタイン ナ	成形不能	ネタイン ナ	ネタイン ナ	ネタイン ナ	ネタイン ナ
共晶の有無判定 T _c	—	—	○ 114.3	—	—	○ 105.5	○ 104.7	—

フィルム品質

70%ブロッキング性 条件 1 : 密着条件が温度 60 °C、3 時間、36 g/cm² 荷重
70%ブロッキング性 条件 2 : 密着条件が温度 50 °C、1 週間、15 g/cm² 荷重

〔第八発明〕

次に本発明について実施例を用いて具体的に説明する。

〔製造例1〕 (ジメチルシリレン) 2 (インデン) 2 の合成

窒素気流下、1 L三つ口フラスコにTHF 50 mLとMg 2.5 g (41 mmol)を加える。ここに1, 2-ジブロモエタン0.1 mLを加え攪拌しMgを活性化する。30分攪拌後、溶媒を抜き出し、新たにTHF 50 mLを添加する。ここに2-ブロモインデン5.0 g (25.6 mmol)のTHF (200 mL)溶液を2時間かけて滴下する。滴下終了後、室温で2時間攪拌した後、-78℃に冷却しジクロロジメチルシラン3.1 mL (25.6 mmol)のTHF (100 mL)溶液を1時間で滴下する。15時間攪拌後、溶媒を留去する。残渣をヘキサン200 mLで抽出した後、溶媒を留去することにより2-クロロメチルシリルインデンを6.6 g (24.2 mmol)得た。(収率94%)

窒素気流下、1 L三つ口フラスコにTHF 400 mLと2-クロロメチルシリルインデン8 gを加え-78℃に冷却する。ここへLiN (トリメチルシリレン) 2 のTHF溶液 (1.0 M)を38.5 mL (38.5 mmol)滴下する。室温で15時間攪拌後溶媒を留去しヘキサン300 mLで抽出する。溶媒を留去することにより (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (インデン) 2 2.2 g (6.4 mmol)得た。(収率33.4%) ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃)による測定の結果は、: δ -0.69, 0.73 (12 H, ジメチルシリレン), 3.66 (4 H, -CH₂-), 7.17 (8 H, Ar-H)であった。

〔実施例VIII-1〕 (ジメチルシリレン) 2 (インデニル) 2 ジルコニウムジクロライドの合成

シュレンク瓶に前記で得られた (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (インデン) 2 2, 2 g (6.4 mmol) とエーテル 10 mL を入れる。-78℃に冷却し n-BuLi (ヘキサン溶液 1.6 M) を 9.6 mL (15.4 mmol) 加えた後、室温で 12 時間攪拌する。溶媒を留去し得られた固体をヘキサン 20 mL で洗浄することによりリチウム塩を定量的に得る。このリチウム塩をトルエン 100 mL に溶解する。別のシュレンク瓶に四塩化ジルコニウム 1.5 g (6.4 mmol) とトルエン 100 mL を加える。500 mL 三口フラスコにトルエン 100 mL を加え 0℃に冷却する。これにリチウム塩と四塩化ジルコニウムを攪拌しながらキャヌラーを用い 1 時間かけて等量づつ滴下する。滴下終了後、室温で一晩攪拌する。溶液をろ過し、ろ液の溶媒を留去する。得られた固体をジクロロメタンより再結晶化することにより (1, 2'-ジメチルシリレン) (インデニル) 2 ジルコニウムジクロライドを 1.2 g (2.4 mmol) 得た。(収率 37%)

¹ H-NMR (90 MHz, CDCl₃) による測定の結果は、:

δ 0.85, 1.08 (12H, ジメチルシリレン), 7.18 (2H, -CH-), 7.2-7.4, 7.6-7.7 (8H, Ar-H) であった。

〔実施例VIII-2〕 (ジメチルシリレン) 2 (3-メチルインデニル) 2 ジルコニウムジクロライドの合成

シュレンク瓶に前記で得られた (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (インデン) 2 を 2, 2 g (6.4 mmol) とエーテル 100 mL を入れる。-78℃に冷却し n-BuLi (ヘキサン溶液 1.6 M) を 9.6 mL (15.4 mmol) 加えた後、室温で 12 時間攪拌する。溶媒を留去し得られた固体をヘキサン 20 mL

で洗浄することによりリチウム塩を定量的に得る。このリチウム塩をTHF 100 mLに溶解し -78°C に冷却する。沃化メチル 7.4 g (52.0 mmol) をゆっくりと滴下し室温で12時間攪拌する。溶媒を留去しヘキサン50 mLで抽出したあと溶媒を除去して(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (3-メチルインデン) 2 を4.5 g (12 mmol) を得た。(収率94%)

次に、窒素気流下シュレンク瓶に前記で得られた(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (3-メチルインデン) 2 を2.0 g (5.4 mmol) とエーテル100 mLを入れる。 -78°C に冷却しn-BuLi (ヘキサン溶液1.6 M) を13.5 mL (21.6 mmol) 加えた後、室温で12時間攪拌する。溶媒を留去し、得られた固体をヘキサンで洗浄することによりリチウム塩を1.1 g (2.9 mmol) を得た。窒素気流下で、前記で得られたリチウム塩をトルエン100 mLに溶解する。 -78°C に冷却し、ここへ予め -78°C に冷却した四塩化ジルコニウム0.7 g (3.0 mmol) のトルエン(100 mL) 懸濁液を滴下する。滴下後室温で6時間攪拌する。その後ろ過し、ろ液の溶媒を留去する。ジクロロメタンより再結晶化することにより(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (3-メチルインデニル) 2 ジルコニウムジクロライドを0.5 g (0.94 mmol) を得た。(収率32%) $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3) による測定の結果は、: δ 0.90, 1.00 (12H, ジメチルシリレン), 2.89 (6H, CH_3), 7.2-7.7 (8H, Ar-H) であった。

〔実施例VIII-3〕 (ジメチルシリレン) 2 (3-n-ブチルインデニル) 2 ジルコニウムジクロライドの合成

シュレンク瓶に (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (インデン) 2 を 0.83 g (2.4 mmol) とエーテル 50 mL を入れる。-78℃に冷却し n-BuLi (ヘキサン溶液 1.6 M) を 3.1 mL (5.0 mmol) 加えた後、室温で 12 時間攪拌する。溶媒を留去し得られた固体をヘキサン 20 mL で洗浄することによりリチウム塩をエーテル付加体として 1.1 g (2.3 mmol) 得る。このリチウム塩を THF 50 mL に溶解し -78℃に冷却する。臭化 n-ブチル 0.57 mL (5.3 mmol) をゆっくりと滴下し室温で 12 時間攪拌する。溶媒を留去しヘキサン 50 mL で抽出したあと溶媒を除去して (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (3-n-ブチルインデン) 2 を 0.81 g (1.77 mmol) を得た。(収率 74%)

次に、窒素気流下においてシュレンク瓶に前記で得られた (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (3-n-ブチルインデン) 2 を 0.81 g (1.77 mmol) とエーテル 100 mL を入れる。-78℃に冷却し n-BuLi (ヘキサン溶液 1.54 M) を 2.7 mL (4.15 mmol) 加えた後、室温で 12 時間攪拌する。溶媒を留去し、得られた固体をヘキサンで洗浄することによりリチウム塩をエーテル付加体として 0.28 g (1.43 mmol) を得た。

窒素気流下で前記で得られたリチウム塩をトルエン 50 mL に溶解する。-78℃に冷却し、ここへ予め -78℃に冷却した四塩化ジルコニウム 0.33 g (1.42 mmol) のトルエン (50 mL) 懸濁液を滴下する。滴下後、室温で 6 時間攪拌する。その後ろ過し、ろ液の溶媒を留去する。ジクロロメタンより再結晶化することにより (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (3-n-ブチル

インデニル) 2 ジルコニウムジクロライドを0.2 g (0.32 mmol) を得た。(収率22%)

¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃) による測定の結果は、:

δ 0.88, 0.99 (12H, ジメチルシリレン), 0.7-1.0, 1.1-1.5 (18H, n-Bu), 7.0-7.6 (8H, Ar-H) であった。

〔実施例VIII-4〕 (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (インデニル) 2 ジルコニウム (ジフェニルブタジエン) の合成

(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (インデニル) 2 ジルコニウムジクロライド0.2 g (0.40 mmol) と1, 4-ジフェニルブタジエン0.09 g (0.42 mmol) にトルエン20 mLを加える。この溶液にn-BuLi (ヘキサン溶液1.6 M) を0.5 mLを-78℃で滴下する。滴下終了後、ジクロロメタン50 mLで抽出する。抽出液を10 mLまで濃縮し、0℃に冷却することによって目的物を暗赤色固体として0.1 g得た。(収率40%)

〔実施例VIII-5〕

加熱乾燥した1リットルオートクレーブに、窒素雰囲気下、室温でトルエン400 mL及びメチルアルミノキサン3ミリモルを加えた。攪拌しながら温度を60℃にした後、実施例VIII-2で得られた(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (3-メチルインデニル) 2 ジルコニウムジクロライドを3マイクロモル加えた。続いてプロピレンで圧力を7 kg/cm² に保ちなが1時間重合した。重合反応終了後、反応生成物をメタノール-塩酸溶液中に投入し、充分攪拌した後ろ別し、さらにメタノールで充分洗浄後、乾燥しアイソタクチック

クポリプロピレン 35.0 g を得た。得られたポリマーの融点は 76.4℃、極限粘度は 2.45 dl/g、重量平均分子量 M_w は 342,000、分子量分布 M_w/M_n は 1.80、ペンタッドメソ分率 [mmmm] は 40.7% であった。

なおペンタッドメソ分率 [mmmm] は、ポリマーの ^{13}C -NMR のうち、19~22 ppm に現れる 9 つのシグナルの総面積のうち、ペンタッドメソに帰属される 21.8 ppm のシグナルの占める面積の割合として測定した。

また融点は、下記の装置を用い、下記の条件で測定した。

装置：パーキンエルマー社（製）7 シリーズの DSC

昇温速度：10℃/min

温度範囲：-50℃~150℃

また、極限粘度 $[\eta]$ は 135℃、デカリン中で測定した。

また、分子量及び分子量分布は下記の装置を用いゲルパミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法によりポリスチレン換算して求めた。

装置：ウォーターズ ALC/GPC150C

カラム：東ソー製、TSK HM + GMH6 ×2

溶媒：1,2,4-トリクロロベンゼン

流量：1 mL/min.

[実施例 VIII-6]

加熱乾燥した 1 リットルオートクレーブに、窒素雰囲気下、室温でトルエン 400 mL、TIBA 0.5 ミリモル及びメチルアルミノキサン 1 ミリモルを加えた。攪拌しながら温度を 50℃ にした後、実施例 VIII-3 で得られた (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (3-n-ブチルインデニル) 2 ジルコニウムジクロライド

を1マクロモル加えた。続いてプロピレンで圧力を 7 kg/cm^2 に保ちながら1時間重合した。重合反応終了後、反応生成物をメノール-塩酸溶液中に投入し、充分攪拌した後ろ別し、さらにメタノールで充分洗浄後、乾燥しアイソタクチックポリプロピレン19.5gを得た。得られたポリマーの融点は 71.5°C 、極限粘度は 3.18 dl/g 、重量平均分子量 M_w は49.9万、分子量分布 M_w/M_n は1.97ペンタッドメソ分率 [mmmm] は44.5%であった。

〔実施例VIII-7〕

重合温度を 40°C にした以外は実施例VIII-6と全く同様に実験を行ったところ、アイソタクチックポリプロピレン20.1gを得た。得られたポリマーの融点は 69.9°C 、極限粘度は 6.05 dl/g 、重量平均分子量 M_w は914,000、分子量分布 M_w/M_n は1.95ペンタッドメソ分率 [mmmm] は48.0%であった。

〔実施例VIII-8〕

(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (3-メチルインデニル) 2 ジルコニウムジクロライドのかわりに (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (インデニル) 2 ジルコニウムジクロライドを用いた以外は実施例VIII-3と全く同様に実験を行ったところ、アイソタクチックポリプロピレン30.0gを得た。得られたポリマーの融点は 111.8°C 、極限粘度は 0.83 dl/g 、重量平均分子量 M_w は9.0万、分子量分布 M_w/M_n は1.74ペンタッドメソ分率 [mmmm] は66.1%であった。

〔比較例VIII-1〕

(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (3-n-ブチルインデニル) 2 ジルコニウムジクロライドのかわりに (1,

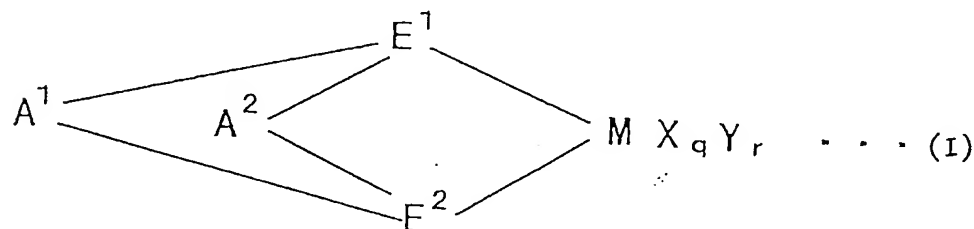
2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (テトラヒドロインデニル) 2 ジルコニウムジクロライドを用いた以外は実施例V III-3と同様に行ったところ、アイソタクチックポリプロピレン15.6 gを得た。得られたポリマーの融点は116.0℃、極限粘度は0.17 dl/g、重量平均分子量Mwは1.5万、分子量分布Mw/Mnは1.7、ペンタッドメソ分率 [mmmm] は75.7%であった。

産業上の利用分野

溶融流動性にすぐれ、べたつき成分が少なく、弾性率が低く軟質で、透明な成形体であり、軟質塩化ビニル樹脂の代替品として有用なプロピレン系重合体、その組成物を得ることができた。また、低温ヒートシール性に優れ、透明性、剛性にも優れたものである。

請求の範囲

1. プロピレン単独重合体であって、立体規則性を示すアイソタクチックペンタッド分率（mmmm分率）が30～80%であり、分子量分布（ M_w/M_n ）が3.5以下であり、極限粘度 $[\eta]$ が0.8～5デシリットル/gであるプロピレン系重合体。
2. プロピレン並びにエチレン及び／又は炭素数4～20の α -オレフィンからなるプロピレン系重合体であって、立体規則性指標（P）が55～90モル%であり、分子量分布（ M_w/M_n ）が3.5以下であり、極限粘度 $[\eta]$ が0.8～5デシリットル/gであるプロピレン系重合体。
3. (A) 一般式 (I)

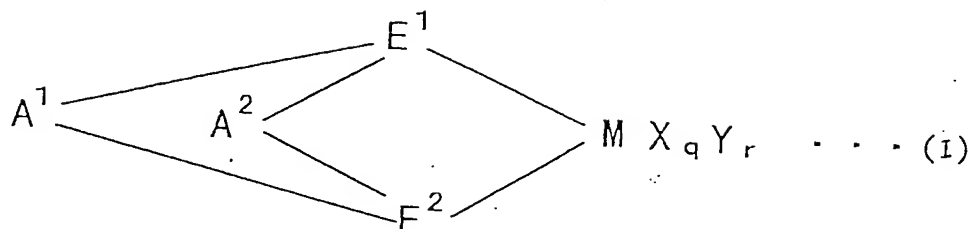


〔式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、 E^1 及び E^2 はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、 A^1 及び A^2 を介

して架橋構造を形成しており、またそれらはたがいに同一でも異なっているもよく、Xは σ 結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なっているもよく、他のX、 E^1 、 E^2 又はYと架橋しているもよい。Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なっているもよく、他のY、 E^1 、 E^2 又はXと架橋しているもよく、 A^1 及び A^2 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR-$ 、 $-PR-$ 、 $-P(O)R-$ 、 $-BR-$ 又は $-AlR-$ を示し、Rは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なっているもよい。qは1～5の整数で $[(Mの原子価) - 2]$ を示し、rは0～3の整数を示す。]

で表される遷移金属化合物、及び(B) (B-1) 該(A)成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物及び(B-2) アルミノキサンから選ばれる成分を含有する重合用触媒の存在下、プロピレンを単独重合させることを特徴とする請求項1のプロピレン系重合体の製造方法。

4. (A) 一般式 (I)



〔式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、 E^1 及び E^2 はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、 A^1 及び A^2 を介して架橋構造を形成しており、またそれらはたがいに関しても異なっているとしてもよく、Xは σ 結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なっているとしてもよく、他のX、 E^1 、 E^2 又はYと架橋していてもよい。Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なっているとしてもよく、他のY、 E^1 、 E^2 又はXと架橋していてもよく、 A^1 及び A^2 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR-$ 、 $-P$

R—、—P(O)R—、—BR—又は—A|R—を示し、Rは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよい。qは1～5の整数で〔(Mの原子価)－2〕を示し、rは0～3の整数を示す。]

で表される遷移金属化合物、及び(B) (B－1) 該(A)成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物及び(B－2) アルミノキサンから選ばれる成分を含有する重合用触媒の存在下、プロピレン並びにエチレン及び／又は炭素数4～20の α -オレフィンを共重合させることを特徴とする請求項2記載のプロピレン系重合体の製造方法。

5. 請求項1又は2記載のプロピレン系重合体からなる成形体。

6. (a) 請求項1記載のプロピレン系重合体に、(b) 造核剤を10 ppm以上添加したプロピレン系重合体組成物。

7. (a') 請求項2記載のプロピレン系重合体に、(b) 造核剤を10 ppm以上添加したプロピレン系重合体組成物。

8. プロピレン系重合体が、示差走査型熱量計により測定した結晶化温度(T_c (°C))と融点(T_m (°C))とが以下の関係式

$$T_c \geq 0.75 T_m - 15$$

を満たすことを特徴とする請求項6又は7記載のプロピレン系重合体組成物。

9. 請求項6～8のいずれかに記載のプロピレン系重合体組成物からなる成形体及びフィルム。

10. 請求項6～8のいずれかに記載のプロピレン系重合体組成物を少なくともその一層成分とする積層体。

11. 下記の(1)～(2)を満たすプロピレン系重合体。

(1) 25℃のヘキサンに溶出する成分量 (H25) が0～80重量%である

(2) DSC測定において、融点 (T_m (℃)) を示さないか、或いは T_m を示す場合は T_m と融解吸熱量 ΔH (J/g) が下記の関係を満たす

$$\Delta H \geq 6 \times (T_m - 140)$$

12. 下記の(1)～(3)を満たすプロピレン系重合体。

(1) 昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出する成分量 (W25) が20～100重量%である

(2) 25℃のヘキサンに溶出する成分量 (H25) が0～80重量%である

(3) DSC測定において、融点 (T_m (℃)) を示さないか、或いは T_m を示す場合は T_m と融解吸熱量 ΔH (J/g) が下記の関係を満たす

$$\Delta H \geq 6 \times (T_m - 140)$$

13. 下記の(1)～(3)を満たすプロピレン単独重合体。

(1) メソペンタッド分率 (mmmm) が20～60モル%である

(2) ラセミペンタッド分率 (rrrr) と (1 - mmmm) が下記の関係を満たす

$$[rrrr / (1 - mmmm)] \leq 0.1$$

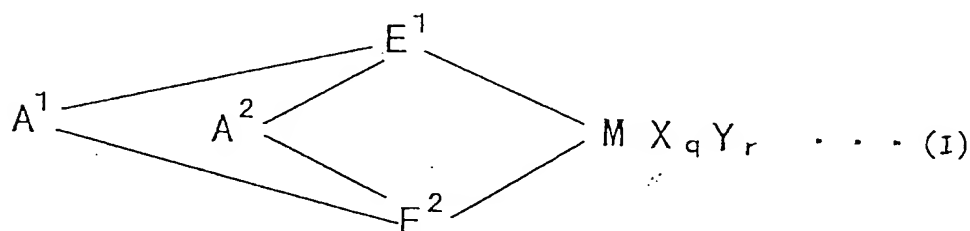
(3) 昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出する成分量 (W25) が20～100重量%である

14. 下記の(1)及び(2)を満たすプロピレン系共重合体。

(1) ^{13}C -NMR測定による立体規則性指標 (P) が55～90モル%である (2) 昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出する成分量 (W25) が20～100重量%である

15. ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) 法により測定した分子量分布 (M_w/M_n) が4以下及び/又はテトラリン溶媒中135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5～15.0デシリットル/gである上記11又は12記載のプロピレン単独重合体又は請求項14記載のプロピレン系共重合体。

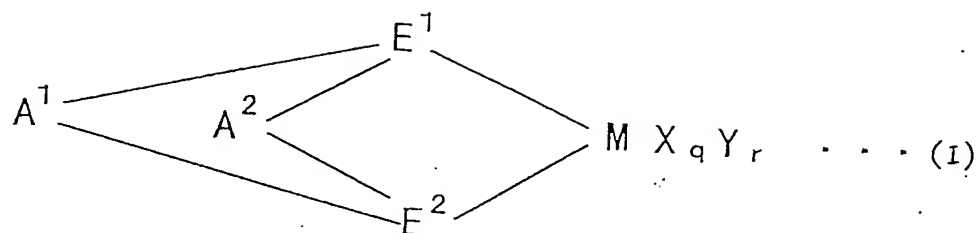
16. (A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物、及び (B) (B-1) 該 (A) 成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物及び (B-2) アルミノキサンから選ばれる成分を含有する重合用触媒の存在下、プロピレンを単独重合させる請求項11, 12, 13又は15記載のプロピレン単独重合体の製造方法。



[式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、 E^1 及び E^2 はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、 A^1 及び A^2 を介

して架橋構造を形成しており、またそれらはたがいに同一でも異なっているてもよく、Xは σ 結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なっているてもよく、他のX、 E^1 、 E^2 又はYと架橋しているてもよい。Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なっているてもよく、他のY、 E^1 、 E^2 又はXと架橋しているてもよく、 A^1 及び A^2 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR-$ 、 $-PR-$ 、 $-P(O)R-$ 、 $-BR-$ 又は $-AlR-$ を示し、Rは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なっているてもよい。qは1～5の整数で $[(Mの原子価) - 2]$ を示し、rは0～3の整数を示す。]

17. (A) 下記一般式(1)で表される遷移金属化合物、及び(B)
 (B-1) 該(A)成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物及び(B-2) アルミノキサンから選ばれる成分を含有する重合用触媒の存在下、プロピレンとエチレン及び／又は炭素数4～20の α -オレフィンを共重合させる請求項14又は15記載のプロピレン系共重合体の製造方法。



〔式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、 E^1 及び E^2 はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、 A^1 及び A^2 を介して架橋構造を形成しており、またそれらはたがいにより異なってもよく、Xは σ 結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なってもよく、他のX、 E^1 、 E^2 又はYと架橋していてもよい。Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なってもよく、他のY、 E^1 、 E^2 又はXと架橋していてもよく、 A^1 及び A^2 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{Se}-$ 、 $-\text{NR}-$ 、 $-\text{PR}-$ 、 $-\text{P}(\text{O})\text{R}-$ 、 $-\text{BR}-$ 又は $-\text{AlR}-$ を示し、Rは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲ

ン含有炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なっているもよい。qは1～5の整数で〔(Mの原子価) - 2〕を示し、rは0～3の整数を示す。]

18. 請求項11～15のいずれかに記載のプロピレン系重合体、プロピレン単独重合体又はプロピレン系共重合体に造核剤を添加してなるプロピレン系樹脂組成物。

19. 請求項11～15及び18のいずれかに記載のプロピレン系重合体、プロピレン単独重合体、プロピレン系共重合体又はプロピレン系樹脂組成物を成形してなる成形体。

20. 請求項11～15のいずれかに記載のプロピレン系重合体、プロピレン単独重合体又はプロピレン系共重合体からなるプロピレン系樹脂改質剤。

21. 下記(1)～(3)を満たすプロピレン系重合体。

(1) 25℃のヘキサンに溶出する成分量(H25)が0～80重量%である。

(2) DSC測定において、融点(T_m (°C))を示さないか、或いは T_m を示す場合は T_m と融解吸熱量 ΔH (J/g)が以下の関係を満たす

$$\Delta H \geq 6 \times (T_m - 140)$$

(3) ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)法により測定した分子量分布(M_w/M_n)が2.5～14.0であり、デカリン溶媒中135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5～15.0デシリットル/gである。

22. 下記(1)～(3)を満たすプロピレン単独重合体。

(1) メソペンタッド分率(mmmm)が20～85モル%である

(2) ラセミペンタッド分率(r r r r)と(1 - mmmm)が下記の

関係を満たす

$$[r r r r / (1 - m m m m)] \leq 0.1$$

(3) ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) 法により測定した分子量分布 (M_w/M_n) が 2.5 ~ 14.0 であり、デカリン溶媒中 135℃ にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.5 ~ 15.0 デシリットル/g である。

23. 下記 (1) ~ (2) を満たすプロピレン系共重合体。

(1) ^{13}C -NMR 測定による立体規則性指標 (P) が 55 ~ 90 モル% である

(2) ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) 法により測定した分子量分布 (M_w/M_n) が 2.5 ~ 14.0 であり、デカリン溶媒中 135℃ にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.5 ~ 15.0 デシリットル/g である。

24. 溶融粘弾性の周波数分散測定による周波数 ω が 100 rad/s 以下の時の複素粘性率の大きさ (η^*) ($\text{Pa} \cdot \text{s}$) と極限粘度 $[\eta]$

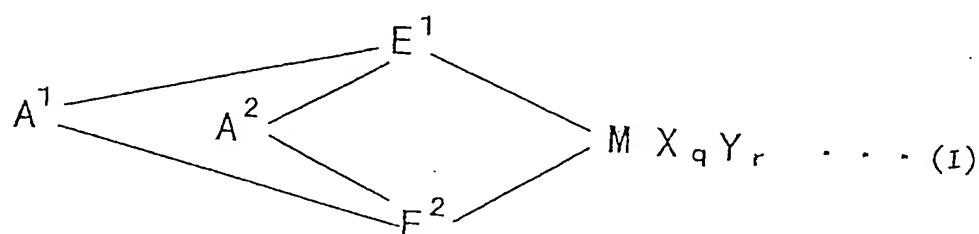
(デシリットル/g) が以下の関係を満たす請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のプロピレン系重合体、プロピレン単独重合体又はプロピレン系共重合体。

$$\eta^* < 159[\eta] + 743$$

25. (A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物、及び (B)

(B-1) 該 (A) 成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物及び (B-2) アルミノキサンから選ばれる成分を含有する重合用触媒の存在下、プロピレンを単独重合、又はプロピレンとエチレン及び/又は炭素数 4 ~ 20 の α -オレフィンを共重合させる工程を少なくとも有する多段重合工程により重合させる請

求項 2 1 ～ 2 4 のいずれかに記載のプロピレン重合体、プロピレン単独重合体又はプロピレン系共重合体の製造方法。



〔式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、 E^1 及び E^2 はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、 π 結合性の炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、 A^1 及び A^2 を介して架橋構造を形成しており、またそれらはたがいに同一でも異なっているいてもよく、Xは σ 結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なっているいてもよく、他のX、 E^1 、 E^2 又はYと架橋していてもよい。Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なっているいてもよく、他のY、 E^1 、 E^2 又はXと架橋していてもよく、 A^1 及び A^2 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、ス

ズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR-$ 、 $-PR-$ 、 $-P(O)R-$ 、 $-BR-$ 又は $-AlR-$ を示し、 R は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいにより同一でも異なってもよい。 q は1～5の整数で $[(Mの原子価) - 2]$ を示し、 r は0～3の整数を示す。]

26. 請求項21～24のいずれかに記載のプロピレン系重合体、プロピレン単独重合体又はプロピレン系共重合体を成形してなる成形体。

27. プロピレン単独重合体(a)及び/又はプロピレン系共重合体(a')からなり、下記①～③を満たすプロピレン系樹脂組成物。

①沸騰ジエチルエーテル抽出にて抽出される成分量が1～99重量%である

②プロピレン単独重合体(a)において、沸騰ジエチルエーテル抽出にて抽出される成分が下記(1)～(3)を満たす

(1) メソペンタッド分率(mmmm)が20～60モル%である

(2) ラセミペンタッド分率(rrrr)と $(1 - mmmm)$ が下記の関係を満たす

$$[rrrr / (1 - mmmm)] \leq 0.1$$

(3) 昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出する成分量(W25)が20～100重量%である

③プロピレン系共重合体(a')において、沸騰ジエチルエーテル抽出にて抽出される成分が下記(4)～(5)を満たす

(4) ^{13}C -NMR測定による立体規則性指標(P)が55～90モル%である

(5) 昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出する成分量(W

25) が20～100重量%である

28. プロピレン系重合体 [I] 1～99重量%とポリオレフィン [II] 99～1重量%からなり、

プロピレン系重合体 [I] が下記の (1) ～ (3) を満たすプロピレン系樹脂組成物。

(1) 昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出する成分量 (W25) が20～100重量%である

(2) 25℃のヘキサンに溶出する成分量 (H25) が0～80重量%である

(3) DSC測定において、融点 (T_m (°C)) を示さないか、或いは T_m を示す場合は T_m と融解吸熱量 ΔH (J/g) が下記の関係を満たす

$$\Delta H \geq 6 \times (T_m - 140)$$

29. プロピレン単独重合体 (a) 1～99重量%とポリオレフィン [II] 99～1重量%からなり、プロピレン単独重合体 (a) が下記 (1) ～ (3) を満たすプロピレン系樹脂組成物。

(1) メソペンタッド分率 (mmmm) が20～60モル%である

(2) ラセミペンタッド分率 (rrrr) と (1 - mmmm) が下記の関係を満たす

$$[rrrr / (1 - mmmm)] \leq 0.1$$

(3) 昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出する成分量 (W25) が20～100重量%である

30. プロピレン系共重合体 (a') 1～99重量%とポリオレフィン [II] 99～1重量%からなり、プロピレン系共重合体 (a') が下記 (1) ～ (2) を満たすプロピレン系樹脂組成物。

(1) ^{13}C -NMR測定による立体規則性指標 (P) が55～90モ

ル%である

(2) 昇温クロマトグラフィーにおける 25℃以下で溶出する成分量 (W 25) が 20~100 重量%である

31. プロピレン単独重合体 (a) 及びプロピレン系共重合体 (a') がそれぞれ独立に下記 (1) 及び/又は (2) を満たす請求項 27~30 のいずれかに記載のプロピレン系樹脂組成物。

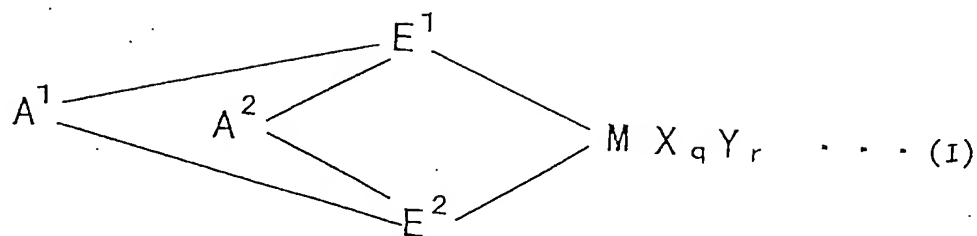
(1) ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) 法により測定した分子量分布 (M_w/M_n) が 4 以下である

(2) テトラリン溶媒中 135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.5~15.0 デシリットル/g である

32. ポリオレフィン [II] が結晶化温度 (T_c (°C)) を有し、 $T_c \geq 0^\circ\text{C}$ のプロピレン系重合体 (b) 及び/又はガラス転移温度 $T_g \leq -10^\circ\text{C}$ のオレフィン重合体 (b') からなる請求項 28~31 のいずれかに記載のプロピレン系樹脂組成物。

33. (A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物、及び

(B) (B-1) 該 (A) 成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物、又は (B-2) アルミノキサンを含有するメタロセン触媒と少なくとも 1 種の他の触媒からなる共触媒の存在下、プロピレンを単独重合、またはプロピレンとエチレン及び/又は炭素数 4~20 の α -オレフィンを共重合させることからなる請求項 27~32 のいずれかに記載のプロピレン系樹脂組成物の製造方法。



〔式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、 E^1 及び E^2 はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、 A^1 及び A^2 を介して架橋構造を形成しており、またそれらはたがいに関しても異なってもよく、Xは σ 結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なってもよく、他のX、 E^1 、 E^2 又はYと架橋していてもよい。Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なってもよく、他のY、 E^1 、 E^2 又はXと架橋していてもよく、 A^1 及び A^2 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR-$ 、 $-PR-$ 、 $-P(O)R-$ 、 $-BR-$ 又は $-AlR-$ を示し、Rは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいに関しても異なってもよい。qは1～5の整数で〔(Mの原子価) - 2〕を示し、rは0～3の

整数を示す。]

34. 請求項33に記載のメタロセン触媒を用いる工程を少なくとも有する多段重合工程において、プロピレンを単独重合、またはプロピレンとエチレン及び／又は炭素数4～20の α -オレフィンを共重合させることからなる請求項27～32のいずれかに記載のプロピレン系樹脂組成物の製造方法。

35. 請求項27～32のいずれかに記載のプロピレン系樹脂組成物を成形してなる成形体。

36. 示差走査型熱量計(DSC)により測定した結晶化曲線における最高温度側のピークトップ温度(T_c (°C))と融解曲線における示差熱量(ΔH_m (J/g))が下記の関係式(1-1)を満たし、

$$T_c \geq (1/4) \cdot \Delta H_m + 90 \quad \dots (1-1)$$

かつ、溶融粘弾性の周波数分散測定における貯蔵弾性率(G' (Pa))と損失弾性率(G'' (Pa))が等しくなる周波数(ω (rad/sec))と ΔH_m が下記の関係式(2-1)を満たすプロピレン系樹脂組成物。

$$\omega \leq (1/10) \cdot \Delta H_m + 15 \quad \dots (2-1)$$

37. 下記の(1)～(3)を満たすプロピレン系重合体[I] 1～99重量%と結晶性プロピレン系重合体[II] 99～1重量%からなる請求項36記載のプロピレン系樹脂組成物。

(1) 昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出する成分量(W25)が20～100重量%である

(2) 25℃のヘキサンに溶出する成分量(H25)が0～80重量%である

(3) DSC測定において、融点(T_m (°C))を示さないか、或いは T_m を示す場合は T_m と融解吸熱量 ΔH (J/g)が下記の関係を満たす

$$\Delta H \geq 6 \times (T_m - 140)$$

38. 下記の(1)～(3)を満たすプロピレン単独重合体[a] 1～99重量%と結晶性プロピレン系重合体[11] 99～1重量%からなる請求項36記載のプロピレン系樹脂組成物。

(1) メソペンタッド分率(mmmm)が20～60モル%である

(2) ラセミペンタッド分率(rrrr)と(1-mmmm)が下記の関係を満たす

$$[rrrr / (1-mmmm)] \leq 0.1$$

(3) 昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出する成分量(W25)が20～100重量%である

39. 請求項37におけるプロピレン系重合体[1]又は請求項38におけるプロピレン単独重合体[a]が下記(1)及び/又は(2)を満たす請求項37または38記載のプロピレン系樹脂組成物。

(1) ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)法により測定した分子量分布(Mw/Mn)が4以下である

(2) テトラリン溶媒中135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5～15.0デシリットル/gである

40. 請求項37におけるプロピレン系重合体[1]又は請求項38におけるプロピレン単独重合体[a]がDSC測定において、融点(T_m (℃))を示さない上記37～39のいずれかに記載のプロピレン系樹脂組成物。

41. 請求項36～40のいずれかに記載のプロピレン系樹脂組成物からなる層を有するフィルムまたはシート。

42. JIS K7105に従い測定したフィルムまたはシートのヘイズが10%以下である請求項37記載のフィルムまたはシート。

43. (A) 下記(a1)～(a4)の性状を有するプロピレン単独重

合体 99～50 重量%、

(a 1) 極限粘度 $[\eta]$ が 0.5～5.0 デシリットル/g であり、

(a 2) 分子量分布 (M_w / M_n) が 3.5 以下であり、

(a 3) アイソタクチックペンタッド分率 (mmmm モル分率%) が 40～99 モル%であり、及び

(a 4) アイソタクチックペンタッド分率 (mmmm モル分率%) と融点 (T_m °C) との関係が式 (I)

$$T_m \leq [\text{mmmm}] + 65 \quad \dots (I)$$

を満たす

(B) (A) 成分とフィルム成形時の急冷条件下で共晶を形成するプロピレン単独重合体 1～50 重量%からなるポリプロピレン系樹脂組成物。

44. 示差走査型熱量計により測定した (B) 成分の結晶化温度 (T_c B °C) が (A) 成分の同結晶化温度 (T_c A °C) より 0～40 °C 高い請求項 43 記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

45. (A') プロピレン単独重合体であって、アイソタクチックペンタッド分率 (mmmm 分率) が 80～99 % であり、かつ極限粘度 $[\eta]$ が 1.0～2.0 デシリットル/g であり、分子量分布 (M_w / M_n 比) が 3.5 以下であるメタロセン系触媒を用いて重合したプロピレン系重合体 99～50 重量%に、(B') プロピレン単独重合体であって、極限粘度 $[\eta]$ が 0.01～1.0 デシリットル/g であり、分子量分布 (M_w / M_n 比) が 3.5 以下であるメタロセン系触媒を用いて重合したプロピレン系重合体 1～50 重量%を配合してなるポリプロピレン系樹脂組成物。

46. 請求項 43～45 のいずれかに記載のプロピレン系重合体組成物を用いて成形したフィルム。

47. 下記 (a1) ~ (a5) の性状を有するプロピレン- α オレフィン共重合体 (A') 99~50wt%、

(a1) 極限粘度 $[\eta]$ が 0.5~5デシリットル/gであり、

(a2) 分子量分布 (M_w / M_n) が 3.5以下であり、

(a3) 立体規則性指標 (P) が 50~99mol%であり、

(a4) プロピレン、およびエチレン及び/又は炭素数4~20の α オレフィンからなるプロピレン系ランダム共重合体であって、エチレン及び/又は炭素数4~20の α オレフィンの含有量が 0.1~30mol%であり、及び

(a5) 昇温分別クロマトグラフィー (TREF) における 0℃以下の温度範囲において溶出する量が 10wt% 以下である

(A') 成分とフィルム成形時の急冷条件下で共晶を形成するプロピレン系重合体 (B') 1~50wt%からなるプロピレン系樹脂。

48. 示差走査型熱量計により測定した (B') 成分の結晶化温度 (T'_{CB} ℃) が (A') 成分の同結晶化温度 (T'_{CA} ℃) より 0~40℃高い請求項47記載のプロピレン系樹脂。

49. プロピレンと炭素数が5以上の α -オレフィンとの共重合体 (A) と、(A) よりも示差走査型熱量計で測定した結晶化温度が高いプロピレン系重合体 (B) からなるプロピレン系樹脂であって、(A) が 55~99重量部、(B) が 45~1重量部からなるプロピレン系樹脂。

50. 示差走査型熱量計で測定した共重合体 (A) の結晶化温度 (T_{ca} ℃) とプロピレン系重合体 (B) の結晶化温度 (T_{cb} ℃) が下記の関係式を満たす上記49に記載のプロピレン系樹脂。

$$T_{cb} - T_{ca} \geq 20 \dots (1)$$

5 1. プロピレン系樹脂が、昇温分別クロマトグラフにおいて、下記の(1)、(2)及び(3)の関係を満たす請求項49または50に記載のプロピレン系樹脂。

(1) 主溶出ピーク温度を T_p (°C) とした場合、 $(T_p - 5)$ °C ~ $(T_p + 5)$ °C の温度範囲において溶出する量が65wt% 以上である

(2) 0°C以下の温度範囲において溶出する量が3wt% 以下である

(3) $T_p + 10$ °C以上の温度範囲において溶出する量が全体の1~45wt% の範囲である

5 2. プロピレン系樹脂について示差走査型熱量計で測定した結晶化曲線における最高温度側のピークトップ温度が85°C以上である請求項49~51のいずれかに記載のプロピレン系樹脂。

5 3. プロピレン系樹脂について示差走査型熱量計で測定した融解曲線における最低温度側のピークトップ温度が150°C以下である請求項49~51のいずれかに記載のプロピレン系樹脂。

5 4. 共重合体(A)が、昇温分別クロマトグラフにおいて、下記の(A-1)及び(A-2)を満たす請求項49~53のいずれかに記載のプロピレン系樹脂。

(A-1) 主溶出ピーク温度を T_p とした場合に、 $(T_p - 5)$ °C ~ $(T_p + 5)$ °C の温度範囲において溶出する量が70wt% 以上である

(A-2) 0°C以下の温度範囲において溶出する量が3wt% 以下である

5 5. 共重合体(A)が下記の(A-3)、(A-4)及び(A-5)の少なくともいずれか1つを満たす請求項49~54のいずれかに記載のプロピレン系樹脂。

(A-3) 共重合体(A)中の炭素数が5以上の α -オレフィン単位の含有量が0.1mol% 以上、12mol%以下である

(A-4) 共重合体(A)の立体規則性指標(P)が85 mol% 以上であ

る

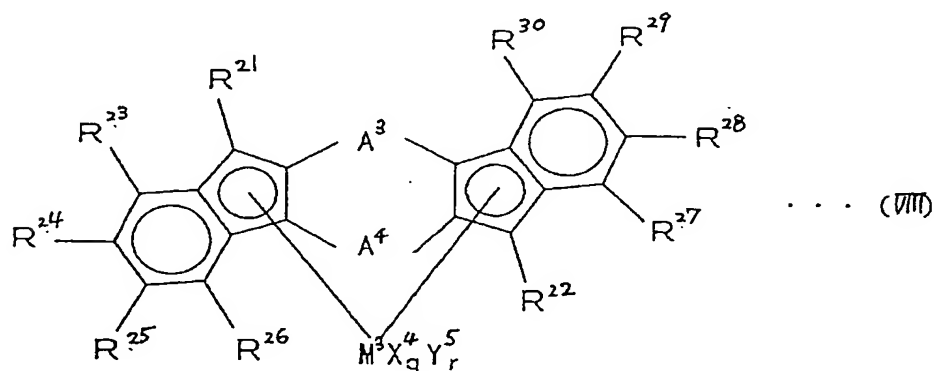
(A-5) 共重合体 (A) についてデカリン中、135℃にて測定した極限粘度 ($[\eta]$) が0.5 ~ 3.0デシリットル/gである

56. 共重合体 (A) の構成単位である炭素数が5以上の α -オレフィン単位が1-オクテン、1-ドデセン、1-デセンの少なくともいずれか1つである請求項49~55のいずれかに記載のプロピレン系樹脂。

57. 請求項47~56のいずれかに記載のプロピレン系樹脂を用いて製膜したフィルム

58. 請求項47~56のいずれかに記載のプロピレン系樹脂を少なくともその一層成分とする積層体。

59. 下記一般式 (VIII) で表される周期律表第3~10族またはランタノイド系列の遷移金属化合物。



[式中、 A^3, A^4 はそれぞれ第14族 (C, Si, Ge, Sn) となる架橋を示しそれらは互いに同一でも異なってもよい。 X^4 は

σ 結合性または π 結合性の配位子を示し、 X^4 が複数ある場合には複数の X^4 は同じでも異なってもよい。 Y^5 はルイス塩基を示し Y^5 が複数ある場合、複数の Y^5 は同じでも異なってもよい。また Y^5 は他の Y^5 や X^4 と架橋していてもよい。 q は 1～5 の整数で $[(M^3 \text{ の原子価}) - 2]$ を示し、 r は 0～3 の整数である。 R^{21} 乃至 R^{30} はそれぞれ素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～20 の炭化水素基、珪素含有基またはヘテロ原子含有基を示す。 M^3 は周期律表第 3～10 族またはランタノイド系列の金属元素である。]

60. (A) 請求項 59 記載の周期律表第 3～10 族またはランタノイド系列の遷移金属化合物及び (B) 該 (A) 成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物を接触させてなるオレフィン類重合用触媒。

61. (A) 請求項 59 記載の周期律表第 3～10 族またはランタノイド系列の遷移金属化合物、(B) 該 (A) 成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物及び (C) 有機アルミニウム化合物を接触させてなるオレフィン類重合用触媒。

62. 請求項 60 または 61 記載のオレフィン類重合用触媒の存在下オレフィン類を重合することを特徴とするオレフィン系重合体の製造方法。

63. 有機アルミニウム化合物がトリアルキルアルミニウムである請求項 62 記載のオレフィン系重合体の製造方法。

64. オレフィン類がプロピレンである請求項 62 または 63 記載のオレフィン系重合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03405

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C08F10/06, 4/642, C08L23/10, C07F17/00, C08J5/18, B32B27/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C08F4/60-4/70, 10/00-10/14, 110/00-110/14, 210/00-210/18,
C08L23/00-23/36, C07F17/00, B32B27/32, C08J5/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 9-509982, A (Montell Technology Company B.V.), 7 October, 1997 (07. 10. 97), Claims ; page 17, line 15 to page 32 & WO, 9620225, A2 & EP, 745099, A1 & US, 5747621, A	1, 2, 5-15, 18-24, 26-32, 35-58
X	JP, 7-102013, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 18 April, 1995 (18. 04. 95), Claims ; Par. Nos. [0035] to [0041] (Family: none)	1-64
X	JP, 8-20605, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 23 January, 1996 (23. 01. 96), Claims ; Par. Nos. [0058] to [0079] (Family: none)	1-64
PX	JP, 10-259207, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 29 September, 1998 (29. 09. 98), Claims ; Par. Nos. [0049] to [0051], [0054] to [0059] & WO, 9842757, A1	1-27, 31, 33-36, 41, 59-64

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 August, 1999 (26. 08. 99)Date of mailing of the international search report
7 September, 1999 (07. 09. 99)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03405

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 6-100613, A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 12 April, 1994 (12. 04. 94), Claims ; Par. Nos. [0046] to [0070] & EP, 574258, A2 & DE, 69316271, E	11-15, 18-24, 26-32, 35-58
X	JP, 9-309982, A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 2 December, 1997 (02. 12. 97), Claims ; Par. Nos. [0022] to [0028] & WO, 9744389, A1	1, 2, 5-15, 18-24, 26-32, 35-58
X	JP, 8-231640, A (Hoechst AG.), 10 September, 1996 (10. 09. 96), Claims ; Par. Nos. [0042] to [0057] & EP, 719802, A2	1, 2, 5-15, 18-24, 26-32, 35-58
X	JP, 5-112611, A (Chisso Corp.), 7 May, 1993 (07. 05. 93), Claims ; Par. Nos. [0011], [0015] to [0017] (Family: none)	1, 2, 5-15, 18-24, 26-32, 35-58
PX	JP, 11-1584, A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 6 January, 1999 (06. 01. 99), Claims ; Par. Nos. [0012], [0035] to [0055] (Family: none)	1-64

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P99/03405

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁸ C08F10/06, 4/642, C08L23/10, C07F17/00, C08J5/18, B32B27/32		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁸ C08F4/60-4/70, 10/00-10/14, 110/00-110/14, 210/00-210/18, C08L23/00-23/36, C07F17/00, B32B27/32, C08J5/18		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAS ONLINE		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 9-509982, A (モンテル テクノロジー カンパニ ー ビービー) 7. 10月. 1997 (07. 10. 97), 特許請求の範囲、第17頁第15行-第32頁 & WO, 9620225, A2 & EP, 745099, A1 & US, 5747621, A	1, 2, 5-15, 18- 24, 26-32, 35- 58
X	J P, 7-102013, A (出光興産株式会社) 18. 4月. 1 995 (18. 04. 95), 特許請求の範囲、第 [0035] - [0041] 段落 (ファミリーなし)	1-64
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 26. 08. 99	国際調査報告の発送日 07.09.99	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 藤本 保 印	4 J 9552
電話番号 03-3581-1101 内線 3495		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 8-20605, A (出光興産株式会社) 23. 1月. 1996 (23. 01. 96), 特許請求の範囲、第 [0058] - [0079] 段落 (ファミリーなし)	1-64
PX	J P, 10-259207, A (出光興産株式会社) 29. 9月. 1998 (29. 09. 98), 特許請求の範囲、第 [0049]-[0051] 段落、第 [0054]-[0059] 段落 & WO, 9842757, A1	1-27, 31, 33-36, 41, 59-64
X	J P, 6-100613, A (三菱油化株式会社) 12. 4月. 1994 (12. 04. 94), 特許請求の範囲、第 [0046] - [0070] 段落 & EP, 574258, A2 & DE, 69316271, E	11-15, 18-24, 26-32, 35-58
X	J P, 9-309982, A (住友化学工業株式会社) 2. 12月. 1997 (02. 12. 97), 特許請求の範囲、第 [0022] - [0028] 段落 & WO, 9744389, A1	1, 2, 5-15, 18-24, 26-32, 35-58
X	J P, 8-231640, A (ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト) 10. 9月. 1996 (10. 09. 96), 特許請求の範囲、第 [0042] - [0057] 段落 & EP, 719802, A2	1, 2, 5-15, 18-24, 26-32, 35-58
X	J P, 5-112611, A (チッソ株式会社) 7. 5月. 1993 (07. 05. 93), 特許請求の範囲、第 [0011] 段落、第 [0015]-[0017] 段落 (ファミリーなし)	1, 2, 5-15, 18-24, 26-32, 35-58
PX	J P, 11-1584, A (出光石油化学株式会社) 6. 1月. 1999 (06. 01. 99), 特許請求の範囲、第 [0012] 段落、第 [0035]-[0055] 段落 (ファミリーなし)	1-64